

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 20 July 2000 (20.07.00)	
<b>International application No.</b> PCT/EP99/08594	<b>Applicant's or agent's file reference</b> AvK/992242wo
<b>International filing date</b> (day/month/year) 09 November 1999 (09.11.99)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 13 November 1998 (13.11.98)
<b>Applicant</b> REETZ, Manfred, T. et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
07 June 2000 (07.06.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b> Carlos Naranjo Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---



Patentanwälte Patent Attorneys  
VON KREISLER SELTING WERNER

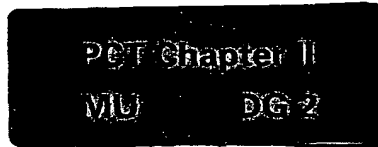
Deichmannhaus am Dom  
D-50667 KÖLN

von Kreisler Selting Werner · Postfach 102241 · D-50462 Köln  
P.O. Box

Europäisches Patentamt

Erhardtstr. 27

80331 München



Kopie

Patentanwälte

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973

Dipl.-Chem. Alek von Kreisler

Dipl.-Ing. Günther Selting

Dipl.-Chem. Dr. Hans-Karsten Werner

Dipl.-Chem. Dr. Johann F. Fues

Dipl.-Ing. Georg Dallmeyer

Dipl.-Ing. Jochen Hilleringmann

Dipl.-Chem. Dr. Hans-Peter Jönsson

Dipl.-Chem. Dr. Hans-Wilhelm Meyers

Dipl.-Chem. Dr. Thomas Weber

Dipl.-Chem. Dr. Jörg Helbing

Dipl.-Ing. Alexander von Kirschbaum

Unser Zeichen:  
992242wo/AvK/m

Köln,  
8. Januar 2001

Internationale Patentanmeldung PCT/EP99/08594  
"Wasserlösliche nanostrukturierte Metalloxid-Kolloide und  
Verfahren zu ihrer Herstellung"  
Studiengesellschaft Kohle mbH

Auf den ersten schriftlichen Bescheid der mit der internationalen vorläufigen  
Prüfung beauftragten Behörde vom 12.09.2000.

Die Anmelderin nimmt zu den Ausführungen im Beiblatt zum ersten schriftlichen  
Bescheid wie folgt Stellung:

Zu Punkt V:

Anmerkung: Unter Punkt 2.1 erwähnt der Prüfer Dokument D1; er meint wohl  
D3.

Gleiches gilt für Punkt 2.3

Zu D1:

In D1 (M. T. Reetz, et al, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2228-2230) werden zwar  
auch nanostrukturierte Metalloxid-Kolloide beschrieben, jedoch unterscheidet sich  
die dort beschriebene Chemie von dem Inhalt der vorliegenden Patentanmeldung  
in zwei entscheidenden Punkten.

**Erstens** geht es in D1 um Metalloxid-Kolloide, die nur in organischen Lösungs-  
mitteln löslich sind, es handelt sich also keineswegs um Materialien, die in Was-



ser löslich und stabil sind. Die Stabilisatoren sind nämlich Tetraalkylammonium-Salze, die nur in organischen Solventien löslich sind. Aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist es wünschenswert, Metalloxid-Kolloide in Wasser herzustellen und in diesem Medium die eigentliche Anwendung, z.B. die Trägerfixierung vorzunehmen. Genau dies ermöglicht die vorliegende Erfindung. Die Stabilisatoren sind so beschaffen, dass die Metalloxid-Kolloide wasserlöslich sind, so z.B. unter Verwendung von Sulfo- oder Carbobetainen. Damit wird klar, dass es sich in D1 und in der vorliegenden Patentanmeldung um zwei deutlich unterschiedliche Substanzklassen handelt.

**Zweitens** wird in D1 ein völlig anderes Herstellungsverfahren beschrieben als in der vorliegenden Patentanmeldung. In D1 wird nämlich zuerst ein Metall-Kolloid elektrochemisch durch Reduktion eines Metallsalzes (in organischen Lösungsmitteln) hergestellt, um dann wieder oxidiert zu werden unter Bildung eines Metalloxid-Kolloids. Demgegenüber werden in der vorliegenden Patentanmeldung keine umständlichen Redox-Prozesse beschrieben, sondern eine einfache Hydrolyse.

Somit sind sowohl die angesprochenen Stoffklassen völlig unterschiedlich, als auch die jeweiligen Herstellungsverfahren.

#### Zu D2:

In D2 (H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 43-55) wird die Herstellung von sogenannten Q-Teilchen und anderen Halbleiter-Clustern beschrieben, wie z.B. von ZnS, ZnTeCdS, CdTe, Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> usw., die bei Bedarf trägerfixiert werden können (z. B. auf TiO<sub>2</sub>). Demgegenüber beschreibt die vorliegende Patentanmeldung die Herstellung von wasserlöslichen Monometall- und Bi- bzw. Multimetallloxid-Kolloiden, wobei Metalle der Gruppen VIb, VIIb, VIII oder IIb des Periodensystems involviert sind. Es geht also um eine andere Substanzklasse.

#### Zu D3:

Das Patent WO96 17 685 A beschreibt Tensid-stabilisierte Übergangsmetall-Kolloide, die durch Reduktion entsprechender Metallsalze in Gegenwart geeigneter Stabilisatoren erzeugt werden. In einigen Fällen sind die Metall-Kolloide wasserlöslich, z.B. durch Verwendung von wasserlöslichen Betainen. Es handelt sich jedoch um Kolloide, in denen die Metalle in der Oxidationsstufe Null vorliegen. Im



Gegensatz zu diesen Metall(Null)-Kolloiden geht es in der vorliegenden Patentanmeldung um eine völlig andere Substanzklasse, nämlich um Metalloxid-Kolloide (ein typisches Beispiel ist die wasserlösliche kolloidale form von  $\text{PtO}_2$ ). Daher hat D3 nichts mit der vorliegenden Patentanmeldung zu tun.

### Neuheit

D3 (nicht aber D1!) beschreibt in der Tat die Herstellung von Tensid-stabilisierten wasserlöslichen Mono- und Bimetall-Kolloiden, indem ein Übergangsmetall-Salz im basischen wässrigen Milieu mit  $\text{H}_2$  reduziert wird. Es handelt sich also **nicht** um Übergangsmetalloxid-Kolloide, ferner werden in D3 Metalloxid-Kolloide gar nicht erwähnt. Die Vermutung des Prüfers, dass dabei Metalloxid-Kolloide intermediär gebildet werden, ist aus den Daten des Patents WO 96 17 685 A (also D3) bzw. der vorliegenden Patentanmeldung über Metalloxid-Kolloide keineswegs gegeben. Vielmehr gilt das Gegenteil: Die in D3 verwendeten Bedingungen ( $20^\circ\text{C}$  und 4h Reaktionszeit) führen keineswegs zur Bildung von Metalloxid-Kolloiden, denn die Bedingungen dafür sind laut vorliegender Patentanmeldung viel drastischer (typischerweise  $60^\circ\text{C}/20\text{h}$  oder  $80^\circ\text{C}/6\text{h}$ ). In D3 werden also Metalloxid-Kolloide nicht nur nicht erwähnt, sie werden tatsächlich auch nicht intermediär gebildet ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dient dabei als Base zur Neutralisierung des bei der  $\text{H}_2$ -induzierten Reduktion gebildeten  $\text{HCl}$ ).

Auch wenn in D2 und D3 unter basischen Bedingungen gearbeitet wird, handelt es sich um andere Substanzklassen als in der vorliegenden Patentanmeldung beschrieben wird (s. oben). Deshalb sind diese Schriften nicht neuheitsschädlich.

Es ist richtig, dass in D3 (nicht D1!) das Aufbringen von wässrigen Lösungen der Metall(Null)-Kolloide auf Trägermaterialien beschrieben wird. Solche Kolloide haben jedoch ganz andere Eigenschaften als die der Metalloxid-Kolloide der vorliegenden Patentanmeldung. Es war keineswegs klar, ob sich kolloidale Metalloxide überhaupt trägerfixieren lassen. Dies ist unter definierten Bedingungen erstmals gelungen, sodass auch die Trägerfixierung dieser neuen Materialien einen klaren Neuheitswert hat.





### **Erfinderische Tätigkeit**

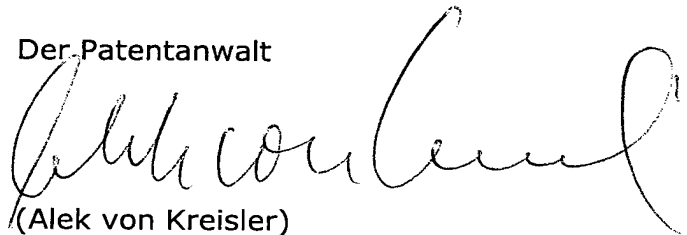
Wie oben dargelegt, sind die Kolloide in D1, D2 und D3 ganz anderer Natur. Die vorliegende Patentanmeldung beinhaltet eine neue Klasse von Kolloiden mit neuen Eigenschaften. Auch die beschriebenen Bimetalloxid-Kolloide mit Zinn als Hauptelement-Metall sind neu. Solche Kolloide hat es noch nicht gegeben. Schon wegen der Neuheit des Verfahrens war ihre Herstellung auch nicht naheliegend. Die Tatsache, dass Bimetall-Nanopartikel bestehend aus z.B. Pt- und Sn-Atomen auf Trägermaterialien bekanntlich gute Katalysatoren für bestimmte Reaktionen sind, stellt diese Aussage nicht in Frage.

### Zu Punkt VIII

Bei den Metallgehalten im Produkt handelt es sich um Gewichtsanteile.

Es wird gebeten, aufgrund der obigen Ausführungen und Argumentation die Neuheit und erfinderische Tätigkeit anzuerkennen und dementsprechend einen positiven vorläufigen internationalen Prüfungsbericht zu erlassen.

Der Patentanwalt

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alek von Kreisler', written in a cursive style.

(Alek von Kreisler)



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>AvK/992242wo</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/ 08594</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>09/11/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>13/11/1998</b>
Anmelder  <b>STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH et al</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_



wie vom Anmelder vorgeschlagen



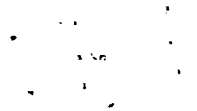
weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

T/EP 99/08594

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01G55/00 B01J35/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HORST WELLER: "Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen : Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül" ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 105, Nr. 1, 1993, Seiten 43-55, XP002134514 Seite 47, linke Spalte, Zeile 23 - Zeile 26	6
A	--- -/--	1-5,7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zu scheitern zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichungen gegenüber soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist und mit der, sondern nur zum Verständnis des der den Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden

derer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung

Veröffentlichung nicht als neu oder auf hrend betrachtet werden

derer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung cher Tätigkeit beruhend betrachtet chung mit einer oder mehreren anderen tegorie in Verbindung gebracht wird und achmann naheliegend ist derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2000

Datum des internationalen Recherchenberichts

14/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	N. MOUMEN, M.P. PILENI: "New Synthesis of Cobalt Ferrite Particles in the Range 2-5 nm : Comparison of the Magnetic Properties of the Nanosized Particles in Dispersed Fluid or in Powder Form" CHEMISTRY OF MATERIALS, Bd. 8, Nr. 5, 1996, Seiten 1128-1134, XP002134515 Seite 1129, linke Spalte, Absatz II.1 Seite 1130, linke Spalte, Absatz V	6
A	---	1,2
X	M.T. REETZ, S.A. QUASER, M. WINTER, J.A. BECKER, R. SCHÄFER, U. STIMMING, A. MARMANN, R. VOGEL, T. KONNO: "Nanostrukturierte Metalloxidcluster durch Luftoxidation von stabilisierten Metallclustern." ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 108, Nr. 18, 1996, Seiten 2228-2230, XP002134516	18
A	das ganze Dokument	1,2
A	---	
A	WO 96 17685 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;BOENNEMANN HELMUT (DE); BRIJOUX WER) 13. Juni 1996 (1996-06-13) Seite 4, Zeile 30 -Seite 6, Zeile 22	16,17
A	-----	18-20





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tion on patent family members

national Application No

CT/EP 99/08594

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W0 9617685 A	13-06-1996	DE 4443705 A	13-06-1996
		AU 4303096 A	26-06-1996
		CA 2207027 A	13-06-1996
		DE 69510954 D	26-08-1999
		DE 69510954 T	30-03-2000
		EP 0796147 A	24-09-1997
-----			



• cem/  
09/83/566  
**Translation**  
1712

PATENT COOPERATION TREATY

4

**PCT**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference AvK/992242wo	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/08594	International filing date (day/month/year) 09 November 1999 (09.11.99)	Priority date (day/month/year) 13 November 1998 (13.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01G 55/00		<b>RECEIVED</b> JUL 30 2001
Applicant STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH		<b>TC 1700</b>

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/>	This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of _____ sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07 June 2000 (07.06.00)	Date of completion of this report 22 February 2001 (22.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/08594

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☐ the international application as originally filed.

☐ the description, pages 1-18, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☐ the claims, Nos. 1-20, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

RECEIVED

JUL 3 0 2001

TC 1700



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/08594

RECEIVED

JUL 30 2001

TC 1700

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-5, 8-13, 15-20	YES
	Claims	6-7, 14	NO
Inventive step (IS)	Claims	19-20	YES
	Claims	1-5, 8-13, 15-18	NO
Industrial applicability (IA)	Claims		YES
	Claims	1-20	NO

### 2. Citations and explanations

#### 1) This report makes reference to the following documents:

D1: HORST WELLER: 'Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül' ANGEWANDTE CHEMIE, Vol. 105, No. 1, 1993, pages 43-55, XP002134514

D2: WO-A-96/17685

#### 2) Novelty: PCT Article 33(1) and (2)

2.1 Water-soluble mono-, bi- and multi-metal metal oxide colloids as defined in Claims 1-5 are not known from the prior art. Therefore the subject of Claims 1-5 is regarded as novel.

2.2 D1 (page 47, columns 1 and 2) discloses a method for producing metal colloids ( $d = 1.3-2.0$  nm) having metal salts that are mixed with a stabilizing additive (for example, a surfactant) at room temperature in a basic aqueous solution. The method for producing metal oxide colloids (for example ZnO, TiO<sub>2</sub>) is analogous, said colloids being produced by





hydrolyzing the alkoxy compounds. Therefore novelty cannot be recognized for the subject matter of method Claims 6, 7 and 14.

2.3 The method for producing additive-stabilized water-soluble mono-, bi-, and multi-metal metal oxide colloids is defined in Claims 8-13 and 15-18 by features that substantiate novelty over D1, in particular the mixture of the salts of different metals, the use of certain carbonate salts to establish an alkali medium, and the reduction of metal oxide colloids to the corresponding metal colloids. Therefore the subject matter of Claims 8-13 and 15-18 is regarded as novel.

2.4 The available prior art does not disclose the immobilization of metal oxide or metal colloids by enclosing them in sol-gel materials. Therefore the subject matter of Claims 19-20 is regarded as novel.

**3) Inventive step: PCT Article 33(1) and (3)**

3.1 The problem to be solved by the present invention can be regarded as that of providing a method for producing mono-, bi- and multi-metal metal oxide colloids that avoids the use of organic solvents and/or expensive reduction agents, as well as that of providing the products obtained thereby. The solution proposed in the present invention consists in condensing one or more metal salts in an aqueous medium in the presence of a water-soluble stabilizer, thereby forming the corresponding nanostructured metal oxide colloid. The reduction of these colloidal metal oxides occurs by means of reduction agents such as hydrogen, hypophosphite or



formiate.

D1 is regarded as the closest prior art, in particular for the method.

3.2 D2 describes a method for producing water-soluble surfactant-stabilized mono- and bi-metal colloids of groups VIII and Ib (page 1, paragraph 1). The resulting particles have a diameter of 2-6 nm (Example 2). According to the method disclosed in Examples 5 and 6, one or a plurality of metal salts (Pt or Pt and Pd salt) are reacted in H<sub>2</sub>O in a basic medium (by means of the addition of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) at 20°C and in the presence of a surfactant. Amphiphilic betaines can also serve as additives (page 6, line 2). A reduction with H<sub>2</sub> leads to the corresponding metal colloid (Examples 5 and 6). However, D2 does not disclose water-soluble stabilized metal oxide colloids.

D1 (page 47, columns 1 and 2) discloses a method for producing, *inter alia*, metal sulfide and selenide colloids (d = 1.3-2.0 nm) having metal salts that are mixed with a stabilizing additive (for example, a surfactant) at room temperature in a basic, aqueous solution. The method for producing metal oxide colloids is analogous, according to D1, said colloids being obtained by hydrolyzing the alkoxy compounds. It is assumed that a person skilled in the art who wanted to solve the above-mentioned problem would combine the teachings of D2 and D1, which would lead him to water-soluble metal oxide colloids like the subject of the application. Therefore the subject matter of Claims 1-3, 5, 8, 11-13, and 16-17 is not regarded as inventive.

3.3 The feature of Claims 4, 9 and 10 (that in the



1

2

3

production of a bi-metal colloid at least one salt of a main group element or an Sn salt is used) is only one of several obvious possibilities from which a person skilled in the art would choose in order to solve the problem of interest, this opinion being particularly supported by the fact that the description does not mention any advantageous effects arising from the use of Sn salts such as Sn chloride, and only one of 20 examples shows the use of Sn. Therefore the subject matter of Claims 4, 9 and 10 is not regarded as involving an inventive step.

- 3.4 It is regarded as obvious to affect, during production, the proportion of metals contained in the product by means of the proportions of corresponding metal salts used. Therefore Claim 15 does not meet the requirements of PCT Article 33(3) with respect to inventive step.
- 3.5 D2 (page 6, paragraph 2) discloses the application of aqueous solutions of the metal colloids onto organic or inorganic carrier materials, for example metal oxides. Therefore the subject of Claim 18 is not inventive.
- 3.6 The immobilization of metal oxide or metal colloids by means of enclosure in sol-gel materials is not obvious, even from a combination of documents. Therefore the subject matter of Claims 19-20 is regarded as inventive.



## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- a. The reaction temperature and reaction time appear to be essential method features. As presented by the applicant, no metal oxide colloids are formed at 20°C and at a reaction time of 4 h (as selected in D2), in the otherwise identical reaction conditions in D2 and the present patent application. However, these features are not contained in method Claim 6, and therefore said claim does not meet the requirement pursuant to PCT Article 6 in conjunction with PCT Rule 6.3(b) that every independent claim must contain all of the technical features essential for the definition of the invention. Further, dependent Claim 14 defines a temperature range of 20-100°C. Therefore it is doubtful whether under these conditions the claimed method could even be carried out to achieve the desired result.
- b. In the examples it is not clear that the amounts of metal in the product refer to amounts in percent by weight.





# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 26 FEB 2001

WIPO

PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts AvK/m992242wo	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08594	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 09/11/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 13/11/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01G55/00		
Anmelder STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH et al		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  07/06/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  22.02.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Krafka, B  Tel. Nr. +49 89 2399 8140 



**I. Grundlag des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-18                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-20                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,             Blatt:



5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-5,8-13,15-20
	Nein: Ansprüche	6-7,14
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	19-20
	Nein: Ansprüche	1-5,8-13,15-18
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-20

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
**siehe Beiblatt**



**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1) Es wird auf folgende Dokumente verwiesen:**

- D1: HORST WELLER: 'Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen : Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül' ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 105, Nr. 1, 1993, Seiten 43-55, XP002134514  
D2: WO 96 17685 A

**2) Neuheit - Artikel 33 (1) und (2) PCT**

- 2.1. Wasserlösliche Mono-, Bi- und Multimetalloxid-Kolloide wie in Ansprüchen 1-5 definiert sind aus dem Stand der Technik nicht bekannt. Der Gegenstand der Ansprüche 1-5 wird daher als neu betrachtet.
- 2.2. In D1 (Seite 47 Spalten 1 und 2) wird ein Verfahren zur Herstellung von Metallkolloiden ( $d = 1,3 - 2,0 \text{ nm}$ ) offenbart, bei denen Metallsalze mit einem stabilisierenden Additiv (z.B. Tensid) in basischer wäßriger Lösung bei Raumtemperatur gemischt werden. Das Verfahren zur Herstellung von Metalloxidkolloiden (z.B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) ist analog, sie werden durch Hydrolyse der Alkoxyverbindungen hergestellt. Für den Gegenstand der Verfahrensansprüche 6, 7 und 14 kann daher keine Neuheit anerkannt werden.
- 2.3. Das Verfahren zur Herstellung von additiv-stabilisierten wasserlöslichen mono-, bi- und multimetallischen Metalloxid-Kolloiden ist in den Ansprüchen 8-13 und 15-18 durch Merkmale definiert, die gegenüber D1 Neuheit begründen, insbesondere die Mischung von Salzen verschiedener Metalle, die Verwendung bestimmter Carbonatsalze zum Einstellen eines alkalischen Milieus und die Reduktion der Metalloxid-Kolloide zu den entsprechenden Metall-Kolloide. Der Gegenstand der Ansprüche 8-13 und 15-18 wird daher als neu angesehen.
- 2.4. Aus dem bekannten Stand der Technik ist nicht bekannt, Metalloxid- oder Metall-





Kolloide durch Einschließen in Sol-Gel-Materialien zu immobilisieren. Der Gegenstand der Ansprüche 19-20 wird daher als neu angesehen.

### **3) Erfinderische Tätigkeit - Artikel 33 (1) und (3) PCT**

- 3.1. Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Problem kann darin gesehen werden, ein Verfahren zur Herstellung von mono-, bi- und multimetallischen Metalloxid-Kolloiden unter Vermeidung der Verwendung von organischen Lösungsmitteln und/oder teuren Reduktionsmitteln zur Verfügung zu stellen, als auch die dabei erhaltenen Produkte. Die in der vorliegenden Erfindung vorgeschlagene Lösung besteht darin eines oder mehrere Metallsalze in wäßrigem Medium in Gegenwart eines wasserlöslichen Stabilisators zu kondensieren, wodurch das entsprechende nanostrukturierte Metalloxid-Kolloid gebildet wird. Die Reduktion dieser kolloidalen Metalloxide erfolgt mit Reduktionsmitteln wie Wasserstoff, Hypophosphit oder Formiat. Als nächstliegender Stand der Technik, insbesondere für das Verfahren, wird Dokument D1 angesehen.
- 3.2. D2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen tensid-stabilisierten Mono- und Bimetall-Kolloiden aus den Gruppen VIII und Ib (Seite 1 Absatz 1). Die hergestellten Partikel haben einen Durchmesser von 2-6 nm (Beispiel 2). Das in Beispiel 5 und 6 von D2 offenbarte Verfahren setzt ein bzw. mehrere Metallsalze (Pt- bzw. Pt- und Pd-Salz) in H<sub>2</sub>O in basischem Milieu (durch den Zusatz von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) in Anwesenheit eines Tensids bei 20°C um. Auch amphiphile Betaine können als Additiv dienen (Seite 6 Zeile 2). Reduktion mit H<sub>2</sub> führt zum entsprechenden Metallkolloid (Beispiele 5 und 6). D2 offenbart jedoch keine wasserlöslichen stabilisierten Metalloxid-Kolloide. In D1 (Seite 47 Spalten 1 und 2) wird ein Verfahren zur Herstellung von u.a. Metallsulfid- und -selenid-Kolloiden (d = 1,3 - 2,0 nm) offenbart, bei denen Metallsalze mit einem stabilisierenden Additiv (z.B. Tensid) in basischer wäßriger Lösung bei Raumtemperatur gemischt werden. Das Verfahren zur Herstellung von Metalloxid-Kolloiden ist laut D1 analog, sie werden durch Hydrolyse der Alkoxyverbindungen gewonnen. Es wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann, der bestrebt ist das oben genannte Problem zu lösen, die Lehre von D2 und D1 kombinieren würde, was ihn zu wasserlöslichen Metalloxidkolloiden wie Gegenstand



der Anmeldung führen würde. Der Gegenstand der Ansprüche 1-3, 5, 8, 11-13 und 16-17 wird daher nicht als erfinderisch angesehen.

- 3.3. Bei dem Merkmal aus den Ansprüchen 4, 9 und 10 (bei der Herstellung eines bimetalloides Kolloid wird mindestens ein Salz eines Hauptgruppenelements bzw. ein Sn-Salz verwendet) handelt es sich nur um eine von mehreren naheliegenden Möglichkeiten, aus denen der Fachmann ohne erfinderisches Zutun den Umständen entsprechend auswählen würde, um die gestellte Aufgabe zu lösen, wobei diese Auffassung insbesondere dadurch gestützt wird, daß in der Beschreibung keinerlei vorteilhafte Effekte bei der Verwendung von Sn-Salzen wie etwa Sn-Chlorid erwähnt sind, und nur eines von 20 Beispielen den Einsatz von Sn illustriert. Der Gegenstand der Ansprüche 4, 9 und 10 wird daher nicht als auf einer erfinderischen Tätigkeit beruhend betrachtet.
- 3.4. Es wird als naheliegend betrachtet, das Verhältnis der Metalle im Produkt durch das Mengenverhältnis der entsprechenden Metallsalze bei der Herstellung zu beeinflussen. Anspruch 15 erfüllt daher nicht die Kriterien nach Artikel 33 (3) PCT bezüglich erfinderischer Tätigkeit.
- 3.5. In D2 (Seite 6 Absatz 2) wird das Aufbringen von wäßrigen Lösungen der Metallkolloide auf organische oder anorganische Trägermaterialien, z.B. Metalloxide, offenbart. Daher ist der Gegenstand von Anspruch 18 nicht erfinderisch.
- 3.6. Auch durch Kombination mehrerer Dokumente wird die Immobilisierung von Metalloxid- oder Metall-Kolloiden durch Einschließen in Sol-Gel-Materialien nicht naheliegend. Der Gegenstand der Ansprüche 19-20 wird daher als erfinderisch angesehen.

### **Zu Punkt VIII**

#### **Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

- a. Es scheint sich bei der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer um wesentliche Verfahrensmerkmale zu handeln. Wie vom Anmelder vorgetragen, bilden sich bei 20°C und 4 h Reaktionsdauer (wie in D2 gewählt) bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen in D2 und in der vorliegenden Patentanmeldung



keine Metalloxid-Kolloide. Diese Merkmale sind jedoch nicht im unabhängigen Verfahrensanspruch 6 enthalten, daher entspricht er nicht dem Erfordernis des Artikels 6 PCT in Verbindung mit Regel 6.3 b) PCT, daß jeder unabhängige Anspruch alle technischen Merkmale enthalten muß, die für die Definition der Erfindung wesentlich sind.

Weiterhin ist im abhängigen Anspruch 14 ein Temperaturbereich von 20-100°C definiert. Es bestehen daher Zweifel, ob sich bei diesen Bedingungen das beanspruchte Verfahren überhaupt mit dem gewünschten Resultat durchführen läßt.

- b. In den Beispielen wird nicht klar, daß es sich bei den Metallgehalten im Produkt um Gewichtsanteile handelt.



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

AVK	Sg	W	Da	Hi	HPJ	ME	TW	JH	Ki
-----	----	---	----	----	-----	----	----	----	----

23. FEB. 2001

PCT

K F 13 50/13 030

An:

VON KREISLER, Alek  
Deichmannhaus am Hauptbahnhof  
D-50667 Köln  
ALLEMAGNE

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS  
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr) 22.02.2001

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
AvK/m992242wo

**WICHTIGE MITTEILUNG**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP99/08594

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  
09/11/1999

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  
13/11/1998

Anmelder

STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH et al

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

#### 4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Koutsoftas, P

Tel. +49 89 2399-7273







# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts AvK/m992242wo	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08594	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 09/11/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13/11/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01G55/00		
Anmelder STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH et al		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  07/06/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  22.02.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Krafka, B  Tel. Nr. +49 89 2399 8140  



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08594

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-18                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-20                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08594

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-5,8-13,15-20
	Nein: Ansprüche	6-7,14
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	19-20
	Nein: Ansprüche	1-5,8-13,15-18
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-20

2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt

## VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
siehe Beiblatt



**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1) Es wird auf folgende Dokumente verwiesen:**

- D1: HORST WELLER: 'Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen : Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül' ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 105, Nr. 1, 1993, Seiten 43-55, XP002134514  
D2: WO 96 17685 A

**2) Neuheit - Artikel 33 (1) und (2) PCT**

- 2.1. Wasserlösliche Mono-, Bi- und Multimetalloxid-Kolloide wie in Ansprüchen 1-5 definiert sind aus dem Stand der Technik nicht bekannt. Der Gegenstand der Ansprüche 1-5 wird daher als neu betrachtet.
- 2.2. In D1 (Seite 47 Spalten 1 und 2) wird ein Verfahren zur Herstellung von Metallkolloiden ( $d = 1,3 - 2,0 \text{ nm}$ ) offenbart, bei denen Metallsalze mit einem stabilisierenden Additiv (z.B. Tensid) in basischer wässriger Lösung bei Raumtemperatur gemischt werden. Das Verfahren zur Herstellung von Metalloxidkolloiden (z.B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) ist analog, sie werden durch Hydrolyse der Alkoxyverbindungen hergestellt. Für den Gegenstand der Verfahrensansprüche 6, 7 und 14 kann daher keine Neuheit anerkannt werden.
- 2.3. Das Verfahren zur Herstellung von additiv-stabilisierten wasserlöslichen mono-, bi- und multimetallischen Metalloxid-Kolloiden ist in den Ansprüchen 8-13 und 15-18 durch Merkmale definiert, die gegenüber D1 Neuheit begründen, insbesondere die Mischung von Salzen verschiedener Metalle, die Verwendung bestimmter Carbonatsalze zum Einstellen eines alkalischen Milieus und die Reduktion der Metalloxid-Kolloide zu den entsprechenden Metall-Kolloide. Der Gegenstand der Ansprüche 8-13 und 15-18 wird daher als neu angesehen.
- 2.4. Aus dem bekannten Stand der Technik ist nicht bekannt, Metalloxid- oder Metall-





Kolloide durch Einschließen in Sol-Gel-Materialien zu immobilisieren. Der Gegenstand der Ansprüche 19-20 wird daher als neu angesehen.

### **3) Erfinderische Tätigkeit - Artikel 33 (1) und (3) PCT**

3.1. Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Problem kann darin gesehen werden, ein Verfahren zur Herstellung von mono-, bi- und multimetallischen Metalloxid-Kolloiden unter Vermeidung der Verwendung von organischen Lösungsmitteln und/oder teuren Reduktionsmitteln zur Verfügung zu stellen, als auch die dabei erhaltenen Produkte. Die in der vorliegenden Erfindung vorgeschlagene Lösung besteht darin eines oder mehrere Metallsalze in wässrigem Medium in Gegenwart eines wasserlöslichen Stabilisators zu kondensieren, wodurch das entsprechende nanostrukturierte Metalloxid-Kolloid gebildet wird. Die Reduktion dieser kolloidalen Metalloxide erfolgt mit Reduktionsmitteln wie Wasserstoff, Hypophosphit oder Formiat.

Als nächstliegender Stand der Technik, insbesondere für das Verfahren, wird Dokument D1 angesehen.

3.2. D2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen tensid-stabilisierten Mono- und Bimetall-Kolloiden aus den Gruppen VIII und Ib (Seite 1 Absatz 1). Die hergestellten Partikel haben einen Durchmesser von 2-6 nm (Beispiel 2). Das in Beispiel 5 und 6 von D2 offenbarte Verfahren setzt ein bzw. mehrere Metallsalze (Pt- bzw. Pt- und Pd-Salz) in H<sub>2</sub>O in basischem Milieu (durch den Zusatz von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) in Anwesenheit eines Tensids bei 20°C um. Auch amphiphile Betaine können als Additiv dienen (Seite 6 Zeile 2). Reduktion mit H<sub>2</sub> führt zum entsprechenden Metallkolloid (Beispiele 5 und 6). D2 offenbart jedoch keine wasserlöslichen stabilisierten Metalloxid-Kolloide.

In D1 (Seite 47 Spalten 1 und 2) wird ein Verfahren zur Herstellung von u.a. Metallsulfid- und -selenid-Kolloiden (d = 1,3 - 2,0 nm) offenbart, bei denen Metallsalze mit einem stabilisierenden Additiv (z.B. Tensid) in basischer wässriger Lösung bei Raumtemperatur gemischt werden. Das Verfahren zur Herstellung von Metalloxid-Kolloiden ist laut D1 analog, sie werden durch Hydrolyse der Alkoxyverbindungen gewonnen. Es wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann, der bestrebt ist das oben genannte Problem zu lösen, die Lehre von D2 und D1 kombinieren würde, was ihn zu wasserlöslichen Metalloxidkolloiden wie Gegenstand



der Anmeldung führen würde. Der Gegenstand der Ansprüche 1-3, 5, 8, 11-13 und 16-17 wird daher nicht als erfinderisch angesehen.

- 3.3. Bei dem Merkmal aus den Ansprüchen 4, 9 und 10 (bei der Herstellung eines bimetalleschen Kolloid wird mindestens ein Salz eines Hauptgruppenelements bzw. ein Sn-Salz verwendet) handelt es sich nur um eine von mehreren naheliegenden Möglichkeiten, aus denen der Fachmann ohne erfinderisches Zutun den Umständen entsprechend auswählen würde, um die gestellte Aufgabe zu lösen, wobei diese Auffassung insbesondere dadurch gestützt wird, daß in der Beschreibung keinerlei vorteilhafte Effekte bei der Verwendung von Sn-Salzen wie etwa Sn-Chlorid erwähnt sind, und nur eines von 20 Beispielen den Einsatz von Sn illustriert. Der Gegenstand der Ansprüche 4, 9 und 10 wird daher nicht als auf einer erfinderischen Tätigkeit beruhend betrachtet.
- 3.4. Es wird als naheliegend betrachtet, das Verhältnis der Metalle im Produkt durch das Mengenverhältnis der entsprechenden Metallsalze bei der Herstellung zu beeinflussen. Anspruch 15 erfüllt daher nicht die Kriterien nach Artikel 33 (3) PCT bezüglich erfinderischer Tätigkeit.
- 3.5. In D2 (Seite 6 Absatz 2) wird das Aufbringen von wäßrigen Lösungen der Metallkolloide auf organische oder anorganische Trägermaterialien, z.B. Metalloxide, offenbart. Daher ist der Gegenstand von Anspruch 18 nicht erfinderisch.
- 3.6. Auch durch Kombination mehrerer Dokumente wird die Immobilisierung von Metalloxid- oder Metall-Kolloiden durch Einschließen in Sol-Gel-Materialien nicht naheliegend. Der Gegenstand der Ansprüche 19-20 wird daher als erfinderisch angesehen.

### **Zu Punkt VIII**

#### **Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

- a. Es scheint sich bei der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer um wesentliche Verfahrensmerkmale zu handeln. Wie vom Anmelder vorgetragen, bilden sich bei 20°C und 4 h Reaktionsdauer (wie in D2 gewählt) bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen in D2 und in der vorliegenden Patentanmeldung



keine Metalloxid-Kolloide. Diese Merkmale sind jedoch nicht im unabhängigen Verfahrensanspruch 6 enthalten, daher entspricht er nicht dem Erfordernis des Artikels 6 PCT in Verbindung mit Regel 6.3 b) PCT, daß jeder unabhängige Anspruch alle technischen Merkmale enthalten muß, die für die Definition der Erfindung wesentlich sind.

Weiterhin ist im abhängigen Anspruch 14 ein Temperaturbereich von 20-100°C definiert. Es bestehen daher Zweifel, ob sich bei diesen Bedingungen das beanspruchte Verfahren überhaupt mit dem gewünschten Resultat durchführen läßt.

- b. In den Beispielen wird nicht klar, daß es sich bei den Metallgehalten im Produkt um Gewichtsanteile handelt.



## **Wasserlösliche nanostrukturierte Metalloxid-Kolloide und Verfahren zu ihrer Herstellung**

Die vorliegende Erfindung betrifft mono-, bi- und multimetallische, wasserlösliche Metalloxid-Kolloide, ein Verfahren zu ihrer Darstellung sowie deren Trägerfixierung.

Nanostrukturierte Übergangsmetallkolloide sind von großem Interesse als Katalysatoren für organische Reaktionen, als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen, sowie als Bausteine in der Materialwissenschaft (G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, 1994). In der Literatur findet man zahlreiche chemische und physikalische Darstellungsmethoden für Metallkolloide, wie z. B. die chemische Reduktion von gängigen Metallsalzen wie  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  oder  $\text{AuCl}_3$  mit einer breiten Palette von Reduktionsmitteln, die photolytische, radiolytische oder thermische Zersetzung bzw. Reduktion geeigneter Metallprecursor oder die Metallverdampfungsmethode. Neuerdings wurden auch elektrochemische Methoden zur Darstellung von Metallkolloiden eingesetzt (M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2956; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2728). Um eine unerwünschte Agglomeration der Nanopartikel zu unlöslichen Metallpulvern zu verhindern, werden meist Stabilisatoren wie Liganden, Polymere oder Tenside zugegeben (G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, 1994).

Aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten sind vor allem wasserlösliche Metallkolloide, deren Synthese möglichst auch im wässrigen Medium durchgeführt werden kann, industriell von großem Interesse. Das Ziel, hochkonzentrierte wasserlösliche tensidstabilisierte Metall-Kolloide herzustellen, wurde nur in wenigen Fällen erreicht; allerdings ist der Reduktionsschritt relativ aufwendig oder erfordert teure Reduktionsmittel wie Borhydride (M. T. Reetz, et al., EP 0672765 A1 sowie H. Bönnermann, et al., DE 4443705 A1).

Des Weiteren sind für bestimmte katalytische Anwendungen häufig bimetallische Nanopartikel den monometallischen Spezies deutlich überlegen, weshalb die gezielte Synthese von bimetallischen Metallkolloiden eine immer größere Bedeutung gewinnt (G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, 1994).





Hierbei werden zwei unterschiedliche Metallsalze in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart geeigneter Stabilisatoren chemisch oder elektrochemisch co-reduziert, wobei der Grad der Legierungsbildung der Partikel meist von der Differenz der Reduktionspotentiale der zwei verwendeten Metallsalze abhängt. Daher sind nicht alle Kombinationen von Metallen auf diesem Weg möglich. Nachteilig ist auch die Verwendung von organischen Lösungsmitteln und/oder teuren Reduktionsmitteln.

Gerade in wässrigem Medium ist es aufgrund der hohen Polarität und der hohen Oberflächenspannung des Wassers äußerst schwierig, bimetallische Kolloide herzustellen, die einen hohen Grad an Legierungsbildung aufweisen. Eine besondere Herausforderung besteht also darin, auf möglichst einfachem Weg zwei Metalle in wässrigem Medium zu legieren, die ein deutlich unterschiedliches Reduktionspotential besitzen, z. B. ein Edelmetall wie Platin mit einem deutlich unedleren Metall wie Ruthenium, Eisen, Kobalt oder Zinn.

Eine überraschend einfache Lösung dieser Probleme konnte nun dadurch erzielt werden, dass man Metallsalze nicht reduziert, sondern in wässrigem Medium und in Gegenwart eines wasserlöslichen Stabilisators kondensiert, wodurch das entsprechende nanostrukturierte Metalloxid gebildet wird. Der Stabilisator verhindert die unerwünschte Bildung bzw. Abscheidung von unlöslichem Metalloxid in Bulkform. Arbeitet man mit zwei Metallsalzen, so kommt es zu einer Co-Kondensation unter Bildung von wasserlöslichen kolloidalen Bimetalloxiden, wobei auch hier die Größe der Partikel im Nanometerbereich liegt.

Die so erhaltenen wasserlöslichen Metalloxid- oder Bimetalloxid-Kolloide können dann mit geeigneten physikalischen Methoden charakterisiert und zu löslichen oder trägerfixierten Katalysatoren weiterverarbeitet werden. Die Reduktion der kolloidalen Metalloxide erfolgt hierbei mit Reduktionsmitteln wie Wasserstoff, Hypophosphit oder Formiat ohne nennenswerte Veränderung von Stöchiometrie und Teilchengröße der Nanopartikel. Die Methode lässt sich erweitern auf Tri- bzw. Multimetalloxide.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Metallkolloiden ist in der Literatur wenig bekannt über Darstellung und Eigenschaften von Metalloxid-Kolloiden der späten Übergangsmetalle. *Henglein* beschreibt die Darstellung von kolloidalem  $\text{MnO}_2$ .



durch Radiolyse von  $\text{KMnO}_4$  (C. Lume-Pereira, et al., *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5772), Grätzel (K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 759) sowie Harriman (P. A. Christensen, et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1984**, *80*, 1451) erhielten Polymer-stabilisierte  $\text{RuO}_2$ -Kolloide aus  $\text{RuO}_4$  bzw.  $\text{KRuO}_4$ , und Thomas berichtete über  $\text{IrO}_2$ -Kolloide durch Hydrolyse von  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  in Gegenwart eines Polymers (A. Harriman, et al., *New J. Chem.* **1987**, *11*, 757). Des Weiteren sind Arbeiten von Nagy zu nennen, der kolloidale  $\text{ReO}_2$ -Partikel in Mikroemulsionen durch Reduktion von  $\text{NaReO}_4$  mit Hydrazin erhielt (J. B. Nagy, A. Claerbout, in *Surfactants in Solution* (K. L. Mittal, D. O. Shah, Eds.), Plenum Press, New York, **1991**, S. 363; A. Claerbout, J. B. Nagy in *Preparation of Catalysts V* (G. Poncelet, Ed.), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 705).

Diese kolloidalen Edelmetalloxide sind abzugrenzen von den Arbeiten von Matijevic, der Metalloxe von Metallen wie Eisen, Aluminium, Chrom, Titan, Nickel und Cer durch Fällung aus homogener Lösung beschreibt (E. Matijevic, *Langmuir* **1994**, *10*, 8; E. Matijevic, *Langmuir* **1986**, *2*, 12), wobei der Begriff "kolloidal" hier nicht angebracht ist, da die mikrometergroßen Partikel nicht kolloidal in Lösung bleiben. Zu erwähnen sind weiterhin die meist in Mikroemulsionen hergestellten kolloidalen Metalloxe und Metallsulfide wie z. B.  $\text{CdS}$  und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , die in der Halbleitertechnik sowie als magnetische Flüssigkeiten Anwendung finden (M. P. Pileni, *Langmuir* **1997**, *13*, 3266).

Eine weitere Möglichkeit, Metalloxid-Kolloide herzustellen, besteht darin, Metallkolloide nachträglich gezielt zu oxidieren, wie bei elektrochemisch hergestellten Kobalt-Nanopartikeln gezeigt werden konnte (M. T. Reetz, et al., *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2228; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2092), was jedoch nicht in Wasser als Medium möglich ist. Weder dieses noch andere Verfahren sind also geeignet, wasserlösliche Nanopartikel von Metall- oder Bimetalloxiden leicht zugänglich zu machen.

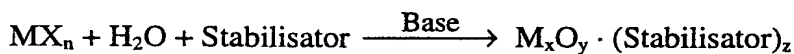
Die neue Methode der kontrollierten Hydrolyse zur Darstellung von kolloidalen Metall- und Bimetalloxiden besitzt u. a. folgende Vorteile:

- 1) Wasser als kostengünstiges und umweltfreundliches Lösungsmittel.
- 2) Nahezu vollständiger Umsatz der Metallprecursor zu löslichen Metall- oder Bimetalloxiden (kein Metallverlust).



- 3) Darstellung von nahezu monodispersen Nanopartikeln im Größenbereich von 0.5 – 5 nm, d. h. hohe Dispersion der Metalle.
- 4) Einfache Aufreinigung und Isolierung der Kolloidpulver durch Dialyse und Lyophilisation.
- 5) Einfache Reduktion der Metall- bzw. Bimetalloxide mittels Wasserstoff ohne nennenswerte Veränderung der Stöchiometrie und der Größenverteilung.
- 6) Vollständige Redispergierbarkeit der Kolloidpulver in Wasser mit Konzentrationen bis zu 0.5 mol Metall pro Liter Wasser.
- 7) Problemlose Handhabung der Metalloxid-Kolloide an Luft, im Gegensatz zu den entsprechenden Edelmetallkolloiden, die an Luft einer Oberflächenoxidation ausgesetzt sind.
- 8) Trägerfixierung auf der Stufe der oxidierten Spezies.
- 9) Steuerung der Stöchiometrie der Bimetalle über einen weiten Bereich.
- 10) Zahlreiche wasserlösliche Tenside und Polymere als Stabilisatoren einsetzbar.
- 11) Das Verfahren lässt sich auf die Herstellung von Tri- und Multimetalloxid-Kolloiden erweitern.

Erfindungsgemäß wird die wässrige Lösung oder ggf. Suspension eines Übergangsmetallsalzes oder einer Mischung aus zwei oder mehreren Metallsalzen mit der wässrigen Lösung einer Base in Gegenwart eines wasserlöslichen Stabilisators behandelt. Dies führt zur Hydrolyse der Metallsalze und zur Kondensation bzw. Co-Kondensation unter Bildung von kolloidalen Monometalloxiden oder kolloidalen legierten Mischoxiden.



Schema 1. Herstellung wasserlöslicher Metalloxid-Kolloide ( $\text{MX}_n$  = Metallsalz)

Im Falle der Herstellung von Monometalloxiden kommen als Precursor gängige Salze der Metalle der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib und IIb des Periodensystems in Frage. Im Falle der Herstellung von kolloidalen Bimetalloxiden (Mischoxiden) werden zwei gängige Salze der Metalle der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib und/oder IIb des Periodensystems verwendet bzw. co-kondensiert; gleiches ist möglich unter Verwendung eines dieser Salze in Kombination mit dem Salz eines Metalls



aus den Hauptgruppen des Periodensystems, wobei insbesondere Salze des Zinns in Frage kommen. Im Falle der Herstellung von kolloidalen Multimetalloxiden werden die entsprechenden Mischungen von drei oder mehreren Metallsalzen gewählt.

Als Basen dienen Carbonate, Hydrogencarbonate, Hydroxide, Phosphate oder Hydrogenphosphate der Alkali- und Erdalkalimetalle wie LiOH, NaOH, KOH, LiHCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, CsHCO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>, , CaCO<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Bevorzugt werden Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CsCO<sub>3</sub> oder MgCO<sub>3</sub>.

Als Stabilisatoren kommen Verbindungen wie amphiphile Betaine, kationische, anionische und nichtionische Tenside oder wasserlösliche Polymere in Frage. Typische Beispiele sind Dimethyldodecylammoniopropansulfonat und Dimethyldodecylammoniopropancarboxylate als amphiphile Betaine, [CICH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> als kationisches Tensid, Natrium-Cocoamidoethyl-N-hydroxyethyl-glycinat als anionisches Tensid, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylensorbitanmonolaurat als nichtionische Tenside, sowie Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyethylenglykol (PEG) oder Alkylpolyglycoside als wasserlösliche Polymere. Es ist auch möglich, chirale wasserlösliche Stabilisatoren zu verwenden, so z. B. Poly-L-asparaginsäure-Natrium Salz. Die Hydrolyse bzw. Kondensation der Metallsalze in basischem wässrigen Milieu und in Gegenwart eines Stabilisators wird im Temperaturbereich von 20 °C bis 100 °C durchgeführt, vorzugsweise zwischen 50 °C und 90 °C. Wasser dient als Lösungsmittel und zugleich als chemischer Reaktionspartner, wobei die Konzentration der wässrigen Lösungen der kolloidalen Metalloxide bis zu 0.5 M bezogen auf Metall betragen kann. Es können jedoch auch Lösungsmittelmischungen bestehend aus Wasser und einem wasserlöslichen organischen Solvens verwendet werden.

Die Teilchengröße der nanostrukturierten Metalloxid-Kolloide bewegt sich in der Regel zwischen 0.5 nm und 5 nm.





Im Falle der Herstellung von Bimetalloxid-Kolloiden bzw. Multimetalloxid-Kolloiden lässt sich das Mengenverhältnis der Metalle im Produkt durch entsprechende Wahl des Mengenverhältnisses der Metallsalze bequem steuern.

Die erhaltenen kolloidalen Metalloxide sowie deren Produkte der Wasserstoffreduktion lassen sich mit Hilfe zahlreicher physikalischer Methoden charakterisieren, darunter HRTEM/EDX, XRD/DFA, XPS, EXAFS und UV-Spektroskopie.

Zur Herstellung heterogener Katalysatoren aus den wasserlöslichen Metall- oder Metalloxid-Kolloiden können bei der Trägerung zahlreiche oxidische und nichtoxidische Feststoffe verwendet werden, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Ruß oder Aktivkohle.

Dazu wird eine wässrige Suspension des Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung des Metall- oder Metalloxid-Kolloids behandelt, wodurch sich die Nanoteilchen auf dem Trägermaterial absetzen, ohne dass dabei unerwünschte Agglomeration stattfindet. Es ist auch möglich, eine andere Art der Immobilisierung vorzunehmen, z. B. Einschluss in Sol-Gel-Materialien, indem man  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  oder Mischungen von  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ( $n = 1-4$ ) in Gegenwart der Metalloxid-Kolloide hydrolysiert. Was die Überführung der Metalloxid-Nanoteilchen in die entsprechenden Metall-Nanoteilchen angeht, so eignen sich die unterschiedlichsten Reduktionsmittel, insbesondere Wasserstoff, Natriumhypophosphit oder Natriumformiat. Die Reduktion ist möglich auf der Stufe der kolloidalen Lösungen der Metalloxide in Wasser oder alternativ nach der Trägerfixierung bzw. Immobilisierung.

Die hier beschriebenen Metall-, Bimetal- oder Multimetalloxid-Kolloide finden Anwendung als Katalysatoren oder Precursor von Katalysatoren für organisch-chemische Transformationen wie Hydrierungen oder Oxidationen. Die Anwendung als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen (z. B. Pt/Ru-Bimetalloxide) ist ebenfalls offenkundig und angesichts der geringen Herstellungskosten von besonderer Bedeutung.



### Beispiel 1. PtRuO<sub>x</sub>(3-12-SB)

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingewogen und in 40 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 40 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 235.9 mg (1 mmol) RuCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 8.0 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und ca. 20 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Absorption bei 260 nm verfolgt. Nach vollständigem Verschwinden dieser Bande wurde die Reaktion beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kolloidale Lösung wurde anschließend filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.2 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispersierbar ist.

Metallgehalt: 10.70 % Pt, 5.82 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 0.95 : 1) TEM-Aufnahmen der kolloidalen Metalloxid-Lösung zeigen Partikel mit einer Größenverteilung von  $1.5 \pm 0.4$  nm. Eine EDX-Einzelpartikelanalyse dieser Partikel weist auf einen Bimetallcharakter hin, da stets beide Metalle in einem Molverhältnis zwischen 1 : 2 und 2 : 1 nachgewiesen wurden können.

XPS-Untersuchungen an diesen Kolloiden ergaben, daß Ruthenium in der Oxidationsstufe IV vorhanden ist, während das Platin jeweils zur Hälfte in der Oxidationsstufe II und IV im Kolloid eingebaut ist.

Das XRD-Spektrum der im H<sub>2</sub>-Strom bei 120 °C reduzierten Probe zeigt eine Streukurve, aus der sich ein mittlerer Paarabstand von 2.73 Å errechnet (Bulk PtRu: 2.71 Å, Bulk Pt: 2.774 Å, Bulk Ru: 2.677 Å) Die mittlere Partikelgröße ergibt sich zu 1.2 nm. Zur DFA-Simulation der Streukurve tragen hauptsächlich M<sub>13</sub>-Ikosaeder sowie Dekaaeder bei, während der Anteil größerer Teichen vom fcc-Typ relativ gering ist.



**Beispiel 2. PtRuO<sub>x</sub>(1-12-CB)**

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingewogen und in 20 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 60 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammonioacetat (1-12-CB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 235.9 mg (1 mmol) RuCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 12.0 auf einen Wert von 8.5 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und ca. 20 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Absorption bei 260 nm verfolgt. War diese Bande komplett verschwunden, wurde die Reaktion beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kolloidale Lösung wurde anschließend filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.5 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispersierbar ist.

Metallgehalt: 13.27 % Pt, 4.85 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 1.42 : 1)

TEM: 1.4 nm

**Beispiel 3. PtRuO<sub>x</sub>(PVP)**

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie 3 g Polyvinylpyrrolidon (PVP) eingewogen und in 80 ml deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 235.9 mg (1 mmol) RuCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Polymerlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 7.5 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und ca. 20 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-



Absorption bei 260 nm verfolgt. War diese Bande komplett verschwunden, wurde die Reaktion beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kolloidale Lösung wurde anschließend filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 2.9 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser, MeOH, EtOH und DMF redispergierbar ist.

Metallgehalt: 6.78 % Pt, 3.15 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 1.11 : 1)

TEM: 1.6 nm

#### **Beispiel 4. $\text{PtRuO}_x(3-12\text{-SB})$ , Pt/Ru = 4/1**

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  eingewogen und in 40 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 40 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 828.6 mg (1.6 mmol)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 94.4 mg (0.4 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 8.0 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 80 °C temperiert und 6 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.2 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 14.87 % Pt, 2.97 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 2.59 : 1)

TEM: 1.5 nm





**Beispiel 5. PtRuO<sub>x</sub>(3-12-SB), Pt/Ru = 1/4**

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingewogen und in 40 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 40 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 207.2 mg (0.4 mmol) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 377.4 mg (1.6 mmol) RuCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 8.0 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 80 °C temperiert und 6 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.2 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 9.67 % Pt, 11.27 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 1 : 2.26)

TEM: 1.5 nm

**Beispiel 6. PtO<sub>2</sub>(3-12-SB)**

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 296 mg (4 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 674 mg (2 mmol) PtCl<sub>4</sub> eingewogen und in 160 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 40 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Die Lösung wurde 24 Stunden lang bei 80 °C gerührt, wobei eine Verfärbung der Lösung von gelb-orange nach rotbraun auftritt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Platindioxid-Lösung filtriert und anschließend in einem Nadir-Dialyseschlauch zweimal gegen 1.5 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt.



Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.3 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 22.41 % Pt

TEM: 1.7 nm

#### **Beispiel 7. PtRuO<sub>x</sub>-Kolloid mit chiralem Tensid als Stabilisator**

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingewogen und in 20 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 60 ml einer 0.1 M Lösung von 3-(N,N-Dimethyldodecylammonio)-2-(S)-hydroxybutyrat (3-12-CB\*) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 235.9 mg (1 mmol) RuCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 12.0 auf einen Wert von 8.5 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und 26 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.5 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 6.24 % Pt, 3.92 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 0.82 : 1)

TEM: 1.6 nm

#### **Beispiel 8. PtRuO<sub>x</sub>-Kolloid mit chiralem Polymer als Stabilisator**

In einem 50 ml Zweihalskolben wurden 37 mg (0.5 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie 500 mg Poly-L-asparaginsäure Natrium-Salz eingewogen und in 10 ml deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 51.8 mg (0.1 mmol) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 23.6 mg (0.1 mmol) RuCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O in 5 ml deion. Wasser



über einen Zeitraum von 10 Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Polymerlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 7.5 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und ca. 26 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt. War diese Bande komplett verschwunden, wurde die Reaktion beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kolloidale Lösung wurde anschließend filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 500 mg graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser, MeOH, EtOH und DMF redispergierbar ist.

Metallgehalt: 3.78 % Pt, 1.98 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 0.98 : 1)

TEM: 1.6 nm

#### **Beispiel 9. $\text{PtSnO}_x(3-12\text{-SB})$**

In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 74 mg (1 mmol)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sowie 103.6 mg (0.2 mmol)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  eingewogen und in 20 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 37.8 mg (0.2 mmol)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 5 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wurde auf 70 °C temperiert und 10 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um von ausgefallenem Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 0.5 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden



0.6 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 6.79 % Pt, 2.67 % Sn (entspricht einem Molverhältnis von 1.55 : 1)

TEM: 1.5 nm

EDX-Analyse der Partikel weist auf einen Bimetallcharakter hin.

#### **Beispiel 10. PtFeO<sub>x</sub>(3-12-SB)**

In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 74 mg (1 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie 103.6 mg (0.2 mmol) H<sub>2</sub> PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O eingewogen und in 20 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 39.8 mg (0.2 mmol) FeCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O in 5 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur zugetropf. Die Lösung wurde auf 70 °C temperiert und 10 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um von ausgefallenem Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 0.5 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 0.6 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 6.12 % Pt, 1.24 % Fe (entspricht einem Molverhältnis von 1.42 : 1)

TEM: 1.5 nm

EDX-Analyse der Partikel weist auf einen Bimetallcharakter hin.

#### **Beispiel 11. PtWO<sub>x</sub>(3-12-SB)**

In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 74 mg (1 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie 103.6 mg (0.2 mmol) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O eingewogen und in 20 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 66.0 mg (0.2 mmol) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> in 5 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur





zugetropft. Die Lösung wurde auf 70 °C temperiert und 10 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um von ausgefallenem Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 0.5 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 0.5 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispersierbar ist.

Metallgehalt: 4.61 % Pt, 0.78 % W (entspricht einem Molverhältnis von 5.5 : 1)

TEM: 1.5 nm

EDX-Analyse der Partikel weist auf einen Bimetallcharakter hin.

#### **Beispiel 12. $\text{PtRuWO}_x(3-12\text{-SB})$**

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  eingewogen und in 20 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 60 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 141.5 mg (0.6 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  und 66.0 mg (0.2 mmol)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 3 Stunden bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 11.4 auf einen Wert von 9.8 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und 22 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die



kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.8 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispersierbar ist.

Metallgehalt: 8.31 % Pt, 2.91 % Ru, 0.73 % W

TEM: 1.5 nm

### **Beispiel 13. Reduktion der kolloidalen Metalloxid-Lösung**

1 g des isolierten und aufgereinigten  $\text{PtRuO}_x(3-12\text{-SB})$ -Kolloids, dargestellt entsprechend Beispiel 1, wurden in einem Schlenkgefäß unter Schutzgas in 100 ml deion. Wasser gelöst. Nach 30-minütiger Ultraschallbehandlung wurde das Schlenkgefäß kurz anevakuiert, ein mit Wasserstoff gefüllter Gasballon angeschlossen und die Lösung anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre gerührt. Die ursprünglich dunkelgrüne bis braune Lösung verfärbt sich in dieser Zeit tiefschwarz. Die kolloidale Lösung kann lyophilisiert werden oder direkt zur Fixierung auf einem Trägermaterial weiterverarbeitet werden.

TEM-Aufnahmen der kolloidalen PtRu-Lösung zeigen Partikel mit einer Größenverteilung von  $1.7 \pm 0.4$  nm. Eine EDX-Einzelpartikelanalyse dieser Partikel weist auf eine nahezu vollständige Legierungsbildung hin.

XPS-Untersuchungen an diesen Kolloiden ergaben, daß sowohl Platin als auch Ruthenium in metallischer Form vorliegen.

### **Beispiel 14. Trägerfixierung eines PtRu-Kolloids auf Vulcan**

In einem 1 l Dreihalskolben wurden 3.552 g Vulcan XC-72R der Firma Cabot eingewogen und in 200 ml Pufferlösung (Citrat-Puffer, 50 mM, pH 4.7) suspendiert. Unter Schutzgas wurden 300 ml einer wässrigen  $\text{PtRu}(3-12\text{-SB})$ -Lösung (888 mg Edelmetall), hergestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 13, bei 50 °C innerhalb von 3 h zugetropft. Anschließend wurde die Suspension 40 Stunden bei 50 °C und weitere 16 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die schwarze Suspension zentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert, der Katalysator zweimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 8.00 % Pt, 4.62 % Ru

Partikelgrößen: ungeträgertes Kolloid:  $2.2 \pm 0.6$  nm



geträgertes Kolloid:  $2.3 \pm 0.6$  nm

HRTEM-Aufnahmen des Katalysators zeigen eine homogene Verteilung der PtRu-Nanopartikel auf dem Träger.

**Beispiel 15.** Trägerfixierung eines PtRuO<sub>x</sub>-Kolloids auf Vulcan

In einem 1 l Dreihalskolben wurden 3.552 g des zuvor mit NaOCl-Lösung oberflächenoxidierten Trägers Vulcan XC-72R der Firma Cabot eingewogen und in 200 ml deion. Wasser suspendiert. Danach wurden 300 ml einer wässrigen PtRuO<sub>x</sub>(3-12-SB)-Lösung (888 mg Edelmetall), hergestellt gemäß der Vorschrift im Beispiel 1, bei 60 °C innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Anschließend wurde 0.1 M HCl zugetropft, bis die Lösung einen pH-Wert von 2.5 erreicht hat, und die Suspension 40 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die schwarze Suspension zentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert, der Katalysator zweimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 14.32 % Pt, 8.45 % Ru

**Beispiel 16.** Trägerfixierung eines PtRuO<sub>x</sub>-Kolloids auf Aktivkohle

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 5.7 g Aktivkohle eingewogen und in 200 ml deion. Wasser suspendiert. Innerhalb von 1 Stunde wurden 100 ml einer wässrigen PtRuO<sub>x</sub>(3-12-SB)-Lösung (300 mg Edelmetall), dargestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 1, bei 50 °C zugetropft. Anschließend wurde die Suspension 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen wurde die überstehende klare Lösung abdekantiert, der Katalysator dreimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 2.72 % Pt, 1.26 % Ru

**Beispiel 17.** Trägerfixierung eines PtRu-Kolloids auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 5.7 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingewogen und in 200 ml deion. Wasser suspendiert. Innerhalb von 1 Stunde wurden unter Schutzgas 100 ml einer wässrigen PtRu(3-12-SB)-Lösung (300 mg Edelmetall), dargestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 13, bei 50 °C zugetropft. Anschließend wurde die



Suspension 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen wurde der Katalysator abfiltriert, dreimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 2.91 % Pt, 1.70 % Ru

**Beispiel 18.** Trägerfixierung eines  $\text{PtRuO}_x$ -Kolloids auf  $\text{La}_2\text{O}_3$

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 5.7 g  $\text{La}_2\text{O}_3$  eingewogen und in 200 ml deion. Wasser suspendiert. Innerhalb von 1 Stunde wurden 100 ml einer wässrigen  $\text{PtRuO}_x(3-12\text{-SB})$ -Lösung (300 mg Edelmetall), dargestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 1, bei 50 °C zugetropft. Anschließend wurde die Suspension 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen wurde der Katalysator abfiltriert, dreimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 2.83 % Pt, 1.88 % Ru.

**Beispiel 19.** Immobilisierung eines  $\text{PtRuO}_x$ -Kolloids in Sol-Gel-Materialien

In einem 2 ml Polypropylengefäß wurden 1.2 ml (8 mmol) Tetramethoxysilan (TMOS) vorgelegt und 0.5 ml einer wässrigen  $\text{PtRuO}_x(3-12\text{-SB})$ -Kolloidlösung (10 mg Edelmetall; 20 g/l), dargestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 1, sowie 50 µl einer 0.1 M NaF-Lösung zupipettiert. Das Gefäß wurde anschließend verschlossen und 10 Sekunden lang auf einem Vortex-Mixer bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach eintretender Erwärmung wurde das schwarze Gemisch stehen gelassen, worauf nach ca. 10 Sekunden eine Gelierung der Lösung auftrat. Das Gel wurde nun 24 Stunden in dem verschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur einem Alterungsprozess unterworfen und dann 3 Tage bei 37 °C im Trockenschrank getrocknet. Zum Auswaschen des Stabilisators wurde das Gel 3 Tage in 30 ml Ethanol refluxiert, abzentrifugiert, nochmals mit 30 ml Ethanol gewaschen, wiederum abzentrifugiert und schließlich 4 Tage bei 37 °C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 630 mg eines grauen Pulvers.

Metallgehalt: 0.92 % Pt, 0.56 % Ru





**Beispiel 20. Hydrierung von Zimtsäureethylester**

In einem Glasreaktor mit Turborührer wurden 250 mg eines  $\text{PtRuO}_x$ /Aktivkohle-Katalysators (10 mg Edelmetall), dargestellt entsprechend Beispiel 16, eingewogen. Der Reaktor wurde verschlossen, an einen Thermostaten angeschlossen und auf 25 °C temperiert. Nach mehrmaligem Evakuieren und Argonisieren des Reaktors wurden 60 ml abs. Methanol zugegeben und bei 2000 U/min Rührleistung das Gefäß mehrmals kurz evakuiert und mit Wasserstoff gesättigt. Nach 60-minütigem Rühren in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre wurden 2 ml Zimtsäureethylester zugespritzt und die Anfangsaktivität der Hydrierung anhand der zeitlichen Änderung des  $\text{H}_2$ -Bürettenstands bestimmt.

Aktivität: 150 ml  $\text{H}_2$ /(g Edelmetall · min). Unter gleichen Bedingungen zeigte der klassische Adams-Katalysator eine geringere Aktivität: 38 ml  $\text{H}_2$ /(g Edelmetall · min)



### **Patentansprüche**

1. Wasserlösliche Monometalloxid-Kolloide mit Partikelgrößen im Bereich von 0.5 - 5 nm aus Metallen der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb des Periodensystems, die durch wasserlösliche Additive stabilisiert sind.
2. Wasserlösliche Bi- und Multimetalloxid-Kolloide mit Partikelgrößen im Bereich von 0.5 - 5 nm aus Metallen der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib, IIb des Periodensystems, die durch wasserlösliche Additive stabilisiert sind.
3. Wasserlösliche Bi- und Multimetalloxid-Kolloide mit Partikelgrößen im Bereich von 0.5 - 5 nm aus einem Hauptgruppenmetall und einem oder mehreren Metallen der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib, IIb des Periodensystems, die durch wasserlösliche Additive stabilisiert sind.
4. Kolloide nach Anspruch 3, wobei das Hauptgruppenmetall Zinn ist.
5. Kolloide nach Ansprüchen 1 bis 4, wobei als wasserlösliche Additive amphiphile Betaine, kationische, anionische oder nichtionische Tenside oder wasserlösliche Polymere benutzt werden.
6. Verfahren zur Herstellung von Additiv-stabilisierten wasserlöslichen mono-, bi- und multimetallischen Metalloxid-Kolloiden mit Partikelgrößen im Bereich von 0.5 - 5 nm, dadurch gekennzeichnet, dass Metallsalze oder Mischungen von zwei oder mehreren Metallsalzen in Gegenwart eines Stabilisators in Form des Additivs in basischen wässrigen Lösungen hydrolysiert oder kondensiert bzw. co-kondensiert werden.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung von wasserlöslichen monometallischen Metalloxid-Kolloiden Salze der Metalle der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb des Periodensystems hydrolysiert bzw. kondensiert werden.



8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung von wasserlöslichen bi- oder multimetallischen Metalloxid-Kolloiden (Mischmetalloxid-Kolloiden) Mischungen von zwei oder mehreren Salzen der Metalle der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib und/oder IIb des Periodensystems hydrolysiert bzw. co-kondensiert werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung von wasserlöslichen bimetalischen Metalloxid-Kolloiden Mischungen von einem Salz eines Metalls der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb und von einem Salz eines Metalls einer Hauptgruppe des Periodensystems hydrolysiert bzw. co-kondensiert werden.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei das Salz eines Metalls einer Hauptgruppe des Periodensystems  $\text{SnCl}_2$  oder  $\text{SnCl}_4$  ist.
11. Verfahren gemäß Ansprüche 6 bis 10, wobei als Stabilisator in Form eines Additivs wasserlösliche amphiphile Betaine, kationische, anionische oder nichtionische Tenside oder wasserlösliche Polymere eingesetzt werden.
12. Verfahren gemäß Ansprüche 6 bis 11, wobei als Base ein Carbonat, Hydrogencarbonat, Hydroxid, Phosphat oder Hydrogenphosphat eines Alkali- oder Erdalkalimetalls verwendet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei als Base  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{MgCO}_3$  verwendet wird.
14. Verfahren gemäß Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur zwischen 20 bis 100 °C, bevorzugt zwischen 50 °C und 90 °C liegt.
15. Verfahren gemäß Ansprüche 6 und 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis der Metalle in den bi- oder multimetallischen Metalloxid-Kolloiden durch die entsprechende Wahl des Mengenverhältnisses der Metallsalze gesteuert wird.



16. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen nanostrukturierten mono-, bi- oder multimetallischen Metall-Kolloiden mit Partikelgrößen von 0.5 nm bis 5 nm, dadurch gekennzeichnet, dass die entsprechenden Metalloxid-Kolloide gemäß Ansprüchen 6 bis 15 hergestellt und anschließend reduziert werden.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei als Reduktionsmittel Wasserstoff, Hypophosphit oder Formiat verwendet wird.
18. Verfahren zur Trägerfixierung der gemäß Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Metalloxid-Kolloide oder der nach Ansprüchen 16-17 daraus hergestellten Metall-Kolloide, dadurch gekennzeichnet, dass feste oxidische oder nicht-oxidische Trägermaterialien mit wässrigen Lösungen der Kolloide behandelt werden.
19. Verfahren zur Immobilisierung der gemäß Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Metalloxid-Kolloide oder der nach Ansprüchen 16-17 daraus hergestellten Metall-Kolloide, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Sol-Gel-Materialien eingeschlossen werden.
20. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei Sol-Gel-Materialien verwendet werden, für die als Gel-Precursor  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  oder Mischungen von  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ( $n = 1$  bis 4) benutzt werden.





### **Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft mono-, bi- und multimetallische, wasserlösliche Metalloxid-Kolloide, ein Verfahren zu ihrer Darstellung sowie deren Trägerfixierung. Das neue Verfahren ist gekennzeichnet durch die gezielte Synthese von löslichen Metalloxid-Kolloiden mittels kontrollierter Hydrolyse der Edelmetallprecursor in Gegenwart eines wasserlöslichen Stabilisators. Diese Metalloxid-Kolloide können dann je nach Bedarf zu den entsprechenden Metallkolloiden reduziert werden. Die Trägerung der Nanopartikel kann sowohl im Stadium der oxidierten als auch der reduzierten Nanopartikel erfolgen.



# VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

PCT

SCHRIFTLICHER BESCHIED  
(Regel 66 PCT)

An:

VON KREISLER, Alek

Deichmannhaus am Hauptbahnhof

D-50667 Köln

ALLEMAGNE

AM	Sg	W	Da	Hi	HP	ME	TW	UH	KB
14. SEP. 2000									
K	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Absendedatum

(Tag/Monat/Jahr)

12.09.2000

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts

AvK/m992242wo

**ANTWORT FÄLLIG** innerhalb von **3 Monat(en)**  
ab obigem Absendedatum

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP99/08594

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)

09/11/1999

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)

13/11/1998

Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK

C01G55/00

Anmelder

STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH et al

1. Dieser Bescheid ist der **erste** schriftliche Bescheid der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde

2. Dieser Bescheid enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheides
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

3. Der Anmelder wird **aufgefordert**, zu diesem Bescheid **Stellung zu nehmen**

**Wann?** Siehe oben genannte Frist. Der Anmelder kann vor Ablauf dieser Frist bei der Behörde eine Verlängerung beantragen, siehe Regel 66.2 d).

**Wie?** Durch Einreichung einer schriftlichen Stellungnahme und gegebenenfalls von Änderungen nach Regel 66.3. Zu Form und Sprache der Änderungen, siehe Regeln 66.8 und 66.9.

**Dazu:** Hinsichtlich einer zusätzlichen Möglichkeit zur Einreichung von Änderungen, siehe Regel 66.4. Hinsichtlich der Verpflichtung des Prüfers, Änderungen und/oder Gegenvorstellungen zu berücksichtigen, siehe Regel 66.4 bis. Hinsichtlich einer formlosen Erörterung mit dem Prüfer, siehe Regel 66.6.

**Wird keine Stellungnahme eingereicht**, so wird der internationale vorläufige Prüfungsbericht auf der Grundlage dieses Bescheides erstellt.

4. Der Tag, an dem der internationale vorläufige Prüfungsbericht gemäß Regel 69.2 spätestens erstellt sein muß, ist der: 13/03/2001.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragte Behörde:



Europäisches Patentamt

D-80298 München

Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d

Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter / Prüfer

Krafka, B

Formalsachbearbeiter (einschl. Fristverlängerung)

Koutsoftas, P

Tel. +49 89 2399 7273





**I. Grundlage des Bescheids**

1. Dieser Bescheid wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Bescheids als "ursprünglich eingereicht".*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-18 ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-20 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:  
☐ Ansprüche, Nr.:  
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. Dieser Bescheid ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ansprüche	1-3,5-8,11-14,16-18:NEIN; 4,9-10,15,19-20:JA
Erfinderische Tätigkeit (IS)	Ansprüche	4,9-10,15:NEIN; 19-20:JA
Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)	Ansprüche	1-20:JA

**2. Unterlagen und Erklärungen:**

**siehe Beiblatt**



**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

**siehe Beiblatt**





**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1) Es wird auf folgende Dokumente verwiesen:**

- D1: M.T. REETZ, S.A. QUAISER, M. WINTER, J.A. BECKER, R. SCHÄFER, U. STIMMING, A. MARMANN, R. VOGEL, T. KONNO: 'Nanostrukturierte Metalloxydcluster durch Luftoxidation von stabilisierten Metallclustern.' ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 108, Nr. 18, 1996, Seiten 2228-2230, XP002134516
- D2: HORST WELLER: 'Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen : Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül' ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 105, Nr. 1, 1993, Seiten 43-55, XP002134514
- D3: WO 96 17685 A

**2) Neuheit - Artikel 33 (1) und (2) PCT**

D1

- 2.1. D1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen tensid-stabilisierten Mono- und Bimetall-Kolloiden aus den Gruppen VIII und Ib (Seite 1 Absatz 1). Die hergestellten Partikel haben einen Durchmesser von 2-6 nm (Beispiel 2). Das in Beispiel 5 und 6 von D1 offenbarte Verfahren setzt ein bzw. mehrere Metallsalze (Pt- bzw. Pt- und Pd-Salz) in H<sub>2</sub>O in basischem (durch den Zusatz von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) in Anwesenheit eines Tensids bei 20°C um, wobei durch Hydrolyse ein Metalloxydkolloid entsteht - auch wenn dieses nicht ausdrücklich genannt wird. Dieses Metalloxydkolloid wird mit H<sub>2</sub> reduziert zum entsprechenden Metallkolloid (Beispiele 5 und 6). Daher kann für die Gegenstände der Produktansprüche 1-3 und 5 sowie für der Verfahrensansprüche 6, 7, 8, 11-14, 16 und 17 keine Neuheit anerkannt werden.
- 2.2. Weiterhin wird in D2 (Seite 47 Spalten 1 und 2) und D3 (Seite 1130 Spalte 1) jeweils ein Verfahren zur Herstellung von Metallkolloiden (d = 1,3 - 2,0 nm (D2) bzw. 2 - 5 nm (D3)) offenbart, bei denen Metallsalze mit einem stabilisierenden Additiv in basischer wässriger Lösung bei Raumtemperatur gemischt werden. D2



und D3 nehmen damit zumindest den Gegenstand des Verfahrensanspruchs 6 neuheitsschädlich vorweg, ebenso wie die aus dem Verfahren resultierenden Produkte (Ansprüche 1-3).

- 2.3. In D1 (Seite 6 Absatz 2) wird das Aufbringen von wäßrigen Lösungen der Metallkolloide auf organische oder anorganische Trägermaterialien, z.B. Metalloxide, offenbart. Daher ist der Gegenstand von Anspruch 18 nicht neu.

### **3) Erfinderische Tätigkeit - Artikel 33 (1) und (3) PCT**

- 3.1. Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Problem kann darin gesehen werden, ein Verfahren zur Herstellung von mono-, bi- und multimetallischen Metalloxid-Kolloiden unter Vermeidung der Verwendung von organischen Lösungsmitteln und/oder teuren Reduktionsmitteln zur Verfügung zu stellen, als auch die dabei erhaltenen Produkte. Die in der vorliegenden Erfindung vorgeschlagene Lösung besteht darin eines oder mehrere Metallsalze in wäßrigem Medium in Gegenwart eines wasserlöslichen Stabilisators zu kondensieren, wodurch das entsprechende nanostrukturierte Metalloxid gebildet wird. Die Reduktion dieser kolloidalen Metalloxide erfolgt mit Reduktionsmitteln wie Wasserstoff, Hypophosphit oder Formiat.  
Als nächstliegender Stand der Technik wird Dokument D1 angesehen.
- 3.2. Bei dem Merkmal aus den Ansprüchen 4, 9 und 10 (bei der Herstellung eines bimetalloids Kolloid wird mindestens ein Salz eines Hauptgruppenelements bzw. ein Sn-Salz verwendet) handelt es sich nur um eine von mehreren naheliegenden Möglichkeiten, aus denen der Fachmann ohne erfinderisches Zutun den Umständen entsprechend auswählen würde, um die gestellte Aufgabe zu lösen, wobei diese Auffassung insbesondere dadurch gestützt wird, daß in der Beschreibung keinerlei vorteilhafte Effekte bei der Verwendung von Sn-Salzen wie Sn-Chlorid erwähnt sind, und nur eines von 20 Beispielen den Einsatz von Sn illustriert. Der Gegenstand der Ansprüche 4, 9 und 10 wird daher nicht als auf einer erfinderischen Tätigkeit beruhend betrachtet.
- 3.3. Es wird als naheliegend betrachtet, das Verhältnis der Metalle im Produkt durch das Mengenverhältnis der entsprechenden Metallsalze bei der Herstellung zu



beeinflussen. Anspruch 15 erfüllt daher nicht die Kriterien nach Artikel 33 (3) PCT bezüglich erfinderischer Tätigkeit.

**Zu Punkt VIII**

**Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

- a. In den Beispielen ist nicht klar, daß es sich bei den Metallgehalten im Produkt um Gewichtsanteile handelt.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08594

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01G55/00 B01J35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HORST WELLER: "Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen : Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül" ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 105, no. 1, 1993, pages 43-55, XP002134514 page 47, left-hand column, line 23 - line 26	6
A	— —/—	1-5,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2000

Date of mailing of the international search report

14/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08594

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	N. MOUMEN, M.P. PILENI: "New Synthesis of Cobalt Ferrite Particles in the Range 2-5 nm : Comparison of the Magnetic Properties of the Nanosized Particles in Dispersed Fluid or in Powder Form" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 8, no. 5, 1996, pages 1128-1134, XP002134515 page 1129, left-hand column, paragraph II.1 page 1130, left-hand column, paragraph V	6
A	—	1,2
X	M.T. REETZ, S.A. QUAIER, M. WINTER, J.A. BECKER, R. SCHÄFER, U. STIMMING, A. MARMANN, R. VOGEL, T. KONNO: "Nanostrukturierte Metalloxidcluster durch Luftoxidation von stabilisierten Metallclustern." ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 108, no. 18, 1996, pages 2228-2230, XP002134516	18
A	the whole document	1,2
A	WO 96 17685 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;BOENNEMANN HELMUT (DE); BRIJOUX WER) 13 June 1996 (1996-06-13) page 4, line 30 -page 6, line 22	16,17
A	—	18-20



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08594

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9617685 A	13-06-1996	DE 4443705 A	13-06-1996
		AU 4303096 A	26-06-1996
		CA 2207027 A	13-06-1996
		DE 69510954 D	26-08-1999
		DE 69510954 T	30-03-2000
		EP 0796147 A	24-09-1997



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	N. MOUMEN, M.P. PILENI: "New Synthesis of Cobalt Ferrite Particles in the Range 2-5 nm : Comparison of the Magnetic Properties of the Nanosized Particles in Dispersed Fluid or in Powder Form" CHEMISTRY OF MATERIALS, Bd. 8, Nr. 5, 1996, Seiten 1128-1134, XP002134515 Seite 1129, linke Spalte, Absatz II.1 Seite 1130, linke Spalte, Absatz V	6
A	-----	1,2
X	M.T. REETZ, S.A. QUASER, M. WINTER, J.A. BECKER, R. SCHÄFER, U. STIMMING, A. MARMANN, R. VOGEL, T. KONNO: "Nanostrukturierte Metalloxidcluster durch Luftoxidation von stabilisierten Metallclustern." ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 108, Nr. 18, 1996, Seiten 2228-2230, XP002134516	18
A	das ganze Dokument	1,2
A	WO 96 17685 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;BOENNEMANN HELMUT (DE); BRIJOUX WER) 13. Juni 1996 (1996-06-13) Seite 4, Zeile 30 -Seite 6, Zeile 22	16,17
A	-----	18-20

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08594

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01G55/00 B01J35/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C01G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HORST WELLER: "Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen : Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül" ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 105, Nr. 1, 1993, Seiten 43-55, XP002134514 Seite 47, linke Spalte, Zeile 23 - Zeile 26	6
A	---	1-5,7
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08594

Im Recherchenb richt angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
W0 9617685 A	13-06-1996	DE 4443705 A	13-06-1996
		AU 4303096 A	26-06-1996
		CA 2207027 A	13-06-1996
		DE 69510954 D	26-08-1999
		DE 69510954 T	30-03-2000
		EP 0796147 A	24-09-1997



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

## PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERMITTLUNG DES  
INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS  
ODER DER ERKLÄRUNG

(Regel 44.1 PCT)

An <b>VON KREISLER, Alek</b> Deichmannhaus am Hauptbahnhof D-50667 Köln GERMANY													
AvK	Sg	W	Da	Hi	HPJ	ME	TW	JH	KB				
17. APR. 2000													
K	F 14.06.0008 <i>MM</i>												

Absendedatum (Tag/Monat/Jahr)	14/04/2000
----------------------------------	------------

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>AvK/992242wo</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Punkte 1 und 4 unten
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/08594</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>09/11/1999</b>

Anmelder  <b>STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH et al</b>
--

1.	<input checked="" type="checkbox"/>	Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß der internationale Recherchenbericht erstellt wurde und ihm hiermit übermittelt wird. <b>Einreichung von Änderungen und einer Erklärung nach Artikel 19:</b> Der Anmelder kann auf eigenen Wunsch die Ansprüche der internationalen Anmeldung ändern (siehe Regel 46):  <b>Bis wann sind Änderungen einzureichen?</b> Die Frist zur Einreichung solcher Änderungen beträgt üblicherweise zwei Monate ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts; weitere Einzelheiten sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.  <b>Wo sind Änderungen einzureichen?</b> Unmittelbar beim Internationalen Büro der WIPO, 34, CHEMIN des Colombettes, CH-1211 Genf 20, Telefaxnr.: (41-22) 740.14.35  Nähere Hinweise sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.
2.	<input type="checkbox"/>	Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß kein internationaler Recherchenbericht erstellt wird und daß ihm hiermit die Erklärung nach Artikel 17(2)a) übermittelt wird.
3.	<input type="checkbox"/>	Hinsichtlich des Widerspruchs gegen die Entrichtung einer zusätzlichen Gebühr (zusätzlicher Gebühren) nach Regel 40.2 wird dem Anmelder mitgeteilt, daß <input type="checkbox"/> der Widerspruch und die Entscheidung hierüber zusammen mit seinem Antrag auf Übermittlung des Wortlauts sowohl des Widerspruchs als auch der Entscheidung hierüber an die Bestimmungsämter dem Internationalen Büro übermittelt worden sind.  <input type="checkbox"/> noch keine Entscheidung über den Widerspruch vorliegt; der Anmelder wird benachrichtigt, sobald eine Entscheidung getroffen wurde.
4.		<b>Weiteres Vorgehen:</b> Der Anmelder wird auf folgendes aufmerksam gemacht: Kurz nach Ablauf von 18 Monaten seit dem Prioritätsdatum wird die internationale Anmeldung vom Internationalen Büro veröffentlicht. Will der Anmelder die Veröffentlichung verhindern oder auf einen späteren Zeitpunkt verschieben, so muß gemäß Regel 90 <sup>ter</sup> bzw. 90 <sup>ter</sup> 3 vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung eine Erklärung über die Zurücknahme der internationalen Anmeldung oder des Prioritätsanspruchs beim Internationalen Büro eingehen.  Innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum ist ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung einzureichen, wenn der Anmelder den Eintritt in die nationale Phase bis zu 30 Monaten seit dem Prioritätsdatum (in manchen Ämtern sogar noch länger) verschieben möchte.  Innerhalb von 20 Monaten seit dem Prioritätsdatum muß der Anmelder die für den Eintritt in die nationale Phase vorgeschriebenen Handlungen vor allen Bestimmungsämtern vornehmen, die nicht innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum in der Anmeldung oder einer nachträglichen Auswahlerklärung ausgewählt wurden oder nicht ausgewählt werden konnten, da für sie Kapitel II des Vertrages nicht verbindlich ist.

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Alex Schmidt</b>
--	--





## ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220

Diese Anmerkungen sollen grundlegende Hinweise zur Einreichung von Änderungen gemäß Artikel 19 geben. Diesen Anmerkungen liegen die Erfordernisse des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT), der Ausführungsordnung und der Verwaltungsrichtlinien zu diesem Vertrag zugrunde. Bei Abweichungen zwischen diesen Anmerkungen und obengenannten Texten sind letztere maßgebend. Nähere Einzelheiten sind dem PCT-Leitfaden für Anmelder, einer Veröffentlichung der WIPO, zu entnehmen.

Die in diesen Anmerkungen verwendeten Begriffe "Artikel", "Regel" und "Abschnitt" beziehen sich jeweils auf die Bestimmungen des PCT-Vertrags, der PCT-Ausführungsordnung bzw. der PCT-Verwaltungsrichtlinien.

### HINWEISE ZU ÄNDERUNGEN GEMÄSS ARTIKEL 19

Nach Erhalt des internationalen Recherchenberichts hat der Anmelder die Möglichkeit, einmal die Ansprüche der internationalen Anmeldung zu ändern. Es ist jedoch zu betonen, daß, da alle Teile der internationalen Anmeldung (Ansprüche, Beschreibung und Zeichnungen) während des internationalen vorläufigen Prüfungsverfahrens geändert werden können, normalerweise keine Notwendigkeit besteht, Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 einzureichen, außer wenn der Anmelder z.B. zum Zwecke eines vorläufigen Schutzes die Veröffentlichung dieser Ansprüche wünscht oder ein anderer Grund für eine Änderung der Ansprüche vor ihrer internationalen Veröffentlichung vorliegt. Weiterhin ist zu beachten, daß ein vorläufiger Schutz nur in einigen Staaten erhältlich ist.

#### Welche Teile der internationalen Anmeldung können geändert werden?

Im Rahmen von Artikel 19 können nur die Ansprüche geändert werden.

In der internationalen Phase können die Ansprüche auch nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert (oder nochmals geändert) werden. Die Beschreibung und die Zeichnungen können nur nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert werden.

Beim Eintritt in die nationale Phase können alle Teile der internationalen Anmeldung nach Artikel 28 oder gegebenenfalls Artikel 41 geändert werden.

#### Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Innerhalb von zwei Monaten ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts oder innerhalb von sechzehn Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft. Die Änderungen gelten jedoch als rechtzeitig eingereicht, wenn sie dem Internationalen Büro nach Ablauf der maßgebenden Frist, aber noch vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung (Regel 46.1) zugehen.

#### Wo sind die Änderungen nicht einzureichen?

Die Änderungen können nur beim Internationalen Büro, nicht aber beim Anmeldeamt oder der Internationalen Recherchenbehörde eingereicht werden (Regel 46.2).

Falls ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung eingereicht wurde/wird, siehe unten.

#### In welcher Form können Änderungen erfolgen?

Eine Änderung kann erfolgen durch Streichung eines oder mehrerer ganzer Ansprüche, durch Hinzufügung eines oder mehrerer neuer Ansprüche oder durch Änderung des Wortlauts eines oder mehrerer Ansprüche in der eingereichten Fassung.

Für jedes Anspruchsblatt, das sich aufgrund einer oder mehrerer Änderungen von dem ursprünglich eingereichten Blatt unterscheidet, ist ein Ersatzblatt einzureichen.

Alle Ansprüche, die auf einem Ersatzblatt erscheinen, sind mit arabischen Ziffern zu numerieren. Wird ein Anspruch gestrichen, so brauchen die anderen Ansprüche nicht neu-numeriert zu werden. Im Fall einer Neunummerierung sind die Ansprüche fortlaufend zu numerieren (Verwaltungsrichtlinien, Abschnitt 205 b)).

Die Änderungen sind in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

#### Welche Unterlagen sind den Änderungen beizufügen?

##### Begleitschreiben (Abschnitt 205 b)):

Die Änderungen sind mit einem Begleitschreiben einzureichen.

Das Begleitschreiben wird nicht zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht. Es ist nicht zu verwechseln mit der "Erklärung nach Artikel 19(1)" (siehe unten, "Erklärung nach Artikel 19 (1)").

Das Begleitschreiben ist nach Wahl des Anmelders in englischer oder französischer Sprache abzufassen. Bei englischsprachigen internationalen Anmeldungen ist das Begleitschreiben aber ebenfalls in englischer, bei französischsprachigen internationalen Anmeldungen in französischer Sprache abzufassen.



## ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220 (F r s t z u n g)

Im Begleitschreiben sind die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen anzugeben. So ist insbesondere zu jedem Anspruch in der internationalen Anmeldung anzugeben (gleichlautende Angaben zu verschiedenen Ansprüchen können zusammengefaßt werden), ob

- i) der Anspruch unverändert ist;
- ii) der Anspruch gestrichen worden ist;
- iii) der Anspruch neu ist;
- iv) der Anspruch einen oder mehrere Ansprüche in der eingereichten Fassung ersetzt;
- v) der Anspruch auf die Teilung eines Anspruchs in der eingereichten Fassung zurückzuführen ist.

Im folgenden sind Beispiele angegeben, wie Änderungen im Begleitschreiben zu erläutern sind:

1. [Wenn anstelle von ursprünglich 48 Ansprüchen nach der Änderung einiger Ansprüche 51 Ansprüche existieren]:  
"Die Ansprüche 1 bis 29, 31, 32, 34, 35, 37 bis 48 werden durch geänderte Ansprüche gleicher Numerierung ersetzt; Ansprüche 30, 33 und 36 unverändert; neue Ansprüche 49 bis 51 hinzugefügt."
2. [Wenn anstelle von ursprünglich 15 Ansprüchen nach der Änderung aller Ansprüche 11 Ansprüche existieren]:  
"Geänderte Ansprüche 1 bis 11 treten an die Stelle der Ansprüche 1 bis 15."
3. [Wenn ursprünglich 14 Ansprüche existierten und die Änderungen darin bestehen, daß einige Ansprüche gestrichen werden und neue Ansprüche hinzugefügt werden]:  
"Ansprüche 1 bis 6 und 14 unverändert; Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt. "Oder" Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt; alle übrigen Ansprüche unverändert."
4. [Wenn verschiedene Arten von Änderungen durchgeführt werden]:  
"Ansprüche 1-10 unverändert; Ansprüche 11 bis 13, 18 und 19 gestrichen; Ansprüche 14, 15 und 16 durch geänderten Anspruch 14 ersetzt; Anspruch 17 in geänderte Ansprüche 15, 16 und 17 unterteilt; neue Ansprüche 20 und 21 hinzugefügt."

### "Erklärung nach Artikel 19(1)" (Regel 46.4)

Den Änderungen kann eine Erklärung beigelegt werden, mit der die Änderungen erläutert und ihre Auswirkungen auf die Beschreibung und die Zeichnungen dargelegt werden (die nicht nach Artikel 19 (1) geändert werden können).

Die Erklärung wird zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht.

Sie ist in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Sie muß kurz gehalten sein und darf, wenn in englischer Sprache abgefaßt oder ins Englische übersetzt, nicht mehr als 500 Wörter umfassen.

Die Erklärung ist nicht zu verwechseln mit dem Begleitschreiben, das auf die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen hinweist, und ersetzt letzteres nicht. Sie ist auf einem gesonderten Blatt einzureichen und in der Überschrift als solche zu kennzeichnen, vorzugsweise mit den Worten "Erklärung nach Artikel 19 (1)".

Die Erklärung darf keine herabsetzenden Äußerungen über den internationalen Recherchenbericht oder die Bedeutung von in dem Bericht angeführten Veröffentlichungen enthalten. Sie darf auf im internationalen Recherchenbericht angeführte Veröffentlichungen, die sich auf einen bestimmten Anspruch beziehen, nur im Zusammenhang mit einer Änderung dieses Anspruchs Bezug nehmen.

### Auswirkungen eines bereits gestellten Antrags auf internationale vorläufige Prüfung

Ist zum Zeitpunkt der Einreichung von Änderungen nach Artikel 19 bereits ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung gestellt worden, so sollte der Anmelder in seinem Interesse gleichzeitig mit der Einreichung der Änderungen beim Internationalen Büro auch eine Kopie der Änderungen bei der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde einreichen (siehe Regel 62.2 a), erster Satz).

### Auswirkungen von Änderungen hinsichtlich der Übersetzung der internationalen Anmeldung beim Eintritt in die nationale Phase

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß bei Eintritt in die nationale Phase möglicherweise anstatt oder zusätzlich zu der Übersetzung der Ansprüche in der eingereichten Fassung eine Übersetzung der nach Artikel 19 geänderten Ansprüche an die bestimmten/ausgewählten Ämter zu übermitteln ist.

Nähere Einzelheiten über die Erfordernisse jedes bestimmten/ausgewählten Amtes sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

1 2 3 4



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>AvK/992242wo</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/08594</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>09/11/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>13/11/1998</b>
Anmelder  <b>STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH et al</b>		

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerisierter Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerisierter Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerisierter Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08594

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C01G55/00 B01J35/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 7 C01G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HORST WELLER: "Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen : Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül" ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 105, Nr. 1, 1993, Seiten 43-55, XP002134514 Seite 47, linke Spalte, Zeile 23 - Zeile 26	6
A	---	1-5,7
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besonders Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

31. März 2000

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

14/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E





## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	N. MOUMEN, M.P. PILENI: "New Synthesis of Cobalt Ferrite Particles in the Range 2-5 nm : Comparison of the Magnetic Properties of the Nanosized Particles in Dispersed Fluid or in Powder Form" CHEMISTRY OF MATERIALS, Bd. 8, Nr. 5, 1996, Seiten 1128-1134, XP002134515 Seite 1129, linke Spalte, Absatz II.1 Seite 1130, linke Spalte, Absatz V	6
A		1,2
X	M.T. REETZ, S.A. QUAISER, M. WINTER, J.A. BECKER, R. SCHÄFER, U. STIMMING, A. MARMANN, R. VOGEL, T. KONNO: "Nanostrukturierte Metalloxidcluster durch Luftoxidation von stabilisierten Metallclustern." ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 108, Nr. 18, 1996, Seiten 2228-2230, XP002134516	18
A	das ganze Dokument	1,2
A	WO 96 17685 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;BOENNEMANN HELMUT (DE); BRIJOUX WER) 13. Juni 1996 (1996-06-13) Seite 4, Zeile 30 -Seite 6, Zeile 22	16,17
A		18-20



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 99/08594

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9617685 A	13-06-1996	DE 4443705 A	13-06-1996
		AU 4303096 A	26-06-1996
		CA 2207027 A	13-06-1996
		DE 69510954 D	26-08-1999
		DE 69510954 T	30-03-2000
		EP 0796147 A	24-09-1997

1111





✉ EPA / EPO / OEB  
D - 80298 München  
☎ 089 / 2399 - 0  
Tx 523 656 epmu d  
Fax 089 / 2399 - 4465

Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

EPA/EPO/OEB · D-80298 München

von KREISLER Alek  
Deichmannhaus am Hauptbahnhof  
D- 50667 Köln

Nr. der Anmeldung / Application No. / Demande de brevet n°

992242wo

Tag des Eingangs / Date of receipt / Date de réception

09.11.1999

Zeichen des Anmelders / Vertreters – Applicant / Representative  
ref. No. – Référence du demandeur ou du mandataire

AvK/m 992242wo

Anmelder / Applicant / Demandeur : Studiengesellschaft Kohle mbH Datum / Date 11.11.1999

### Empfangsbescheinigung / Receipt for documents / Récépissé de documents

Das Europäische Patentamt bescheinigt hiermit den Empfang folgender Dokumente :

The European Patent Office hereby acknowledges the receipt of the following :

L'Office européen des brevets accuse réception des documents indiqués ci-dessous :

#### A. Internationale Anmeldung / International application / Demande internationale

Stückzahl / No. of  
copies / Nombre  
d'exemplaires

☒ Antrag / Request / Requête

1

☒ Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil)  
Description (excluding sequence listing part)  
Description (sauf partie réservée au listage  
des séquences)

3

☒ Patentansprüche / Claim(s) / Revendication(s)

3

☒ Zusammenfassung / Abstract / Abrégé

3

☐ Zeichnung(en) / Drawing(s) / Dessin(s)

—

☐ Sequenzprotokollteil der Beschreibung  
Sequence listing part of description  
Partie de la description réservée au listage  
des séquences

—

☐ Beigefügte Unterlagen / Accompanying  
items / Eléments joints

—

#### B. Beigefügte Dokumente / Accompanying documents / Documents joints

☒ Blatt für die Gebührenberechnung  
Fee calculation sheet  
Feuille de calcul des taxes

☒ Gesonderte unterzeichnete Vollmacht  
Separate signed power of attorney  
Pouvoir distinct signé

☒ Kopie der allgemeinen Vollmacht  
Copy of general power of attorney  
Copie du pouvoir général

☐ Prioritätsbeleg(e)  
Priority document(s)  
Document(s) de priorité

☐ Gesonderte Angaben zu hinterlegten  
Mikroorganismen oder anderem biologischen  
Material  
Separate indications concerning deposited micro-  
organism or other biological material  
Indications séparées concernant des micro-  
organismes ou autre matériel biologique déposés

☐ Protokoll der Nucleotid- und/oder  
Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form  
Nucleotide and/or amino acid sequence listing in  
computer readable form  
Listage des séquences de nucléotides ou d'acides  
aminés sous forme déchiffable par ordinateur

☒ Abbuchungsauftrag  
Debit order  
Ordre de débit

Währung/Currency/Monnaie  
Betrag/Amount/Montant

☐ Scheck  
Cheque  
Chèque

EUR 1840,-  
Ausfüllung freigestellt/  
Optional/facultatif

☐ Sonstige Unterlagen (einzeln aufführen)  
Other documents (specify)  
Autres documents (préciser)

Die genannten Unterlagen sind am oben genannten Tag eingegangen. Die in der Kontrolliste (Feld VIII) des PCT-Antragsformulars RO/101 angegebenen Blattzahlen wurden bei Eingang nicht geprüft. Die Anmeldung hat die ebenfalls oben angeführte Anmeldenummer erhalten / The said items were received on the date indicated above. No check was made on receipt that the number of sheets indicated in the check list (box VIII) of the PCT Request Form RO/101 were correct. The application has been assigned the above-indicated application number / Les documents mentionnés ont été reçus à la date indiquée. L'exactitude du nombre de feuilles indiqué au bordereau (cadre VIII) du formulaire de requête PCT RO/101 n'a pas été contrôlée lors du dépôt. Le numéro figurant ci-dessus a été attribué à la demande de brevet.

European Patent Office  
Office européen des brevets  
D-80293 München

L. Masson

Unterschrift / Amtsstempel / Signature / Official Stamp / Signature / Cachet officiel



# PCT

## ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen

Internationales Aktenzeichen

Internationales Anmeldedatum

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)  
(max. 12 Zeichen) AvK/m 992242wo

### Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Wasserlösliche nanostrukturierte Metall-Kolloide und Verfahren zu ihrer Herstellung

### Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Studiengesellschaft Kohle mbH  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
D-45470 Mülheim/Ruhr

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.:

Telefaxnr.:

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

### Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

REETZ, Manfred T.  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
D-45470 Mülheim/Ruhr

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

### Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als: ☒ Anwalt ☐ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

von KREISLER, Alek  
Deichmannhaus am Hauptbahnhof  
D-50667 Köln  
DE

Telefonnr.:

0221/916520

Telefaxnr.:

Fernschreibnr.:

0221/134297

☐ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.





## Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

*Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.*

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

KOCH, Michael Georg  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
D-45470 Mülheim/Ruhr

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☐ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☐ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☐ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.



## Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):

## Regionales Patent

- ☐ AP ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☐ EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ EP Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☐ OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben) .....

## Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate            | <input type="checkbox"/> LR Liberia   |
| <input type="checkbox"/> AL Albanien .....                          | <input type="checkbox"/> LS Lesotho .....                                   |
| <input type="checkbox"/> AM Armenien .....                          | <input type="checkbox"/> LT Litauen   |
| <input type="checkbox"/> AT Österreich .....                        | <input type="checkbox"/> LU Luxemburg                                       |
| <input type="checkbox"/> AU Australien .....                        | <input type="checkbox"/> LV Lettland  |
| <input type="checkbox"/> AZ Aserbaidschan                           | <input type="checkbox"/> MD Republik Moldau .....                           |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina .....               | <input type="checkbox"/> MG Madagaskar .....                                |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados                                | <input type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik            |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgarien .....                         | Mazedonien .....  |
| <input type="checkbox"/> BR Brasilien .....                         | <input type="checkbox"/> MN Mongolei  |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus .....                           | <input type="checkbox"/> MW Malawi .....                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada                       | <input type="checkbox"/> MX Mexiko .....                                    |
| <input type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein        | <input type="checkbox"/> NO Norwegen  |
| <input type="checkbox"/> CN China .....                             | <input type="checkbox"/> NZ Neuseeland .....                                |
| <input type="checkbox"/> CU Kuba .....                              | <input type="checkbox"/> PL Polen .....                                     |
| <input type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik .....             | <input type="checkbox"/> PT Portugal .....                                  |
| <input type="checkbox"/> DE Deutschland .....                       | <input type="checkbox"/> RO Rumänien  |
| <input type="checkbox"/> DK Dänemark .....                          | <input type="checkbox"/> RU Russische Föderation .....                      |
| <input type="checkbox"/> EE Estland .....                           | <input type="checkbox"/> SD Sudan   |
| <input type="checkbox"/> ES Spanien .....                           | <input type="checkbox"/> SE Schweden  |
| <input type="checkbox"/> FI Finnland .....                          | <input type="checkbox"/> SG Singapur  |
| <input type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich                  | <input type="checkbox"/> SI Slowenien .....                                 |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada                                 | <input type="checkbox"/> SK Slowakei .....                                  |
| <input type="checkbox"/> GE Georgien .....                          | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone .....                              |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana .....                             | <input type="checkbox"/> TJ Tadschikistan .....                             |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia                                  | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan .....                              |
| <input type="checkbox"/> HR Kroatien .....                          | <input type="checkbox"/> TR Türkei .....                                    |
| <input type="checkbox"/> HU Ungarn .....                            | <input type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago .....                       |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesien                              | <input type="checkbox"/> UA Ukraine .....                                   |
| <input type="checkbox"/> IL Israel .....                            | <input type="checkbox"/> UG Uganda .....                                    |
| <input type="checkbox"/> IN Indien .....                            | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika ..... |
| <input type="checkbox"/> IS Island                                  | .....   |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan .....                  | <input type="checkbox"/> UZ Usbekistan .....                                |
| <input type="checkbox"/> KE Kenia .....                             | <input type="checkbox"/> VN Vietnam .....                                   |
| <input type="checkbox"/> KG Kirgisistan                             | <input type="checkbox"/> YU Jugoslawien .....                               |
| <input type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea ..... | <input type="checkbox"/> ZA Südafrika .....                                 |
| .....   | <input type="checkbox"/> ZW Simbabwe .....                                  |
| <input type="checkbox"/> KR Republik Korea .....                    | Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der               |
| <input type="checkbox"/> KZ Kasachstan .....                        | Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:                        |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia                             | <input type="checkbox"/> .....  |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka                               | <input type="checkbox"/> .....  |

**Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen:** Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)



**Zusatzfeld** Wird dieses Zusatzfeld nicht benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

1. Wenn der Platz in einem Feld nicht für alle Angaben ausreicht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. ..." [Nummer des Feldes angeben] und machen die Angaben entsprechend der in dem Feld, in dem der Platz nicht ausreicht, vorgeschriebenen Art und Weise, insbesondere:

- (i) Wenn mehr als zwei Anmelder und/oder Erfinder vorhanden sind und kein "Fortsetzungsblatt" zur Verfügung steht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. III" und machen für jede weitere Person die in Feld Nr. III vorgeschriebenen Angaben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.
- (ii) Wenn in Feld Nr. II oder III die Angabe "die im Zusatzfeld angegebenen Staaten" angekreuzt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Anmelders oder die Namen der Anmelder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Anmelder ist.
- (iii) Wenn der in Feld Nr. II oder III genannte Erfinder oder Erfinder/Anmelder nicht für alle Bestimmungsstaaten oder für die Vereinigten Staaten von Amerika als Erfinder benannt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Erfinders oder die Namen der Erfinder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Erfinder ist.
- (iv) Wenn zusätzlich zu dem Anwalt oder den Anwälten, die in Feld Nr. IV angegeben sind, weitere Anwälte bestellt sind: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. IV" und machen für jeden weiteren Anwalt die entsprechenden, in Feld Nr. IV vorgeschriebenen Angaben.
- (v) Wenn in Feld Nr. V bei einem Staat (oder bei OAPI) die Angabe "Zusatzpatent" oder "Zusatzzertifikat," oder wenn in Feld Nr. V bei den Vereinigten Staaten von Amerika die Angabe "Fortsetzung" oder "Teilfortsetzung" hinzugefügt wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. V" und geben den Namen des betreffenden Staats (oder OAPI) an und nach dem Namen jedes solchen Staats (oder OAPI) das Aktenzeichen des Hauptschutzrechts oder der Hauptschutzrechtsanmeldung und das Datum der Erteilung des Hauptschutzrechts oder der Einreichung der Hauptschutzrechtsanmeldung.
- (vi) Wenn in Feld Nr. VI die Priorität von mehr als drei früheren Anmeldungen beansprucht wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und machen für jede weitere frühere Anmeldung die entsprechenden, in Feld Nr. VI vorgeschriebenen Angaben.
- (vii) Wenn in Feld Nr. VI die frühere Anmeldung eine ARIPO Anmeldung ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und geben, unter Angabe der Nummer der Zeile, in der die frühere Anmeldung betreffenden Angaben gemacht sind, mindestens einen Staat an, der Mitglied der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung erfolgte.

2. Wenn, im Hinblick auf die Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen in Feld Nr. V, der Anmelder Staaten von dieser Erklärung ausnehmen möchte: In diesem Fall schreiben Sie "Bestimmung(en), die von der Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen ausgenommen ist(sind)" und geben den Namen oder den Zweibuchstaben-Code jedes so ausgeschlossenen Staates an.

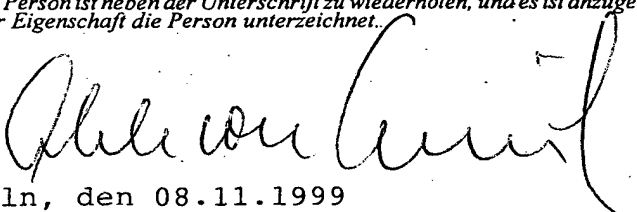
3. Wenn der Anmelder für irgendein Bestimmungsamt die Vorteile nationaler Vorschriften betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit in Anspruch nimmt: In diesem Fall schreiben Sie "Erklärung betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit" und geben im folgenden die entsprechende Erklärung ab.

#### Fortsetzung von Feld Nr. IV

Dipl.-Ing. Selting  
 Dr. Werner  
 Dr. Fues  
 Dipl.-Ing. Dallmeyer  
 Dipl.-Ing. Hilleringmann  
 Dr. Jönsson  
 Dr. Meyers  
 Dr. Weber  
 Dr. Helbing

Bahnhofsvorplatz 1  
 (Deichmannhaus)  
 D-50667 Köln



<b>Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSMELDUNG</b>		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		nationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 13.11.1998	198 52 547.8	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				
<input type="checkbox"/> Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)				
<i>* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.</i>				
<b>Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE</b>				
Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchenbehörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden)		Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):		
ISA / EP		Datum (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen	Staat (oder regionales Amt)
<b>Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE</b>				
Diese internationale Anmeldung enthält die folgende Anzahl von Blättern:		Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:		
Antrag : 5		1. <input checked="" type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung		
Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil) : 18		2. <input checked="" type="checkbox"/> Gesonderte unterzeichnete Vollmacht		
Ansprüche : 3		3. <input checked="" type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden): 4 4 6 2		
Zusammenfassung : 1		4. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen einer Unterschrift		
Zeichnungen :		5. <input type="checkbox"/> Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet:		
Sequenzprotokollteil der Beschreibung :		6. <input type="checkbox"/> Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:		
Blattzahl insgesamt : 27		7. <input type="checkbox"/> Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material		
		8. <input type="checkbox"/> Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form		
		9. <input type="checkbox"/> Sonstige (einzeln aufführen):		
Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.):		Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wird: deutsch		
<b>Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS</b>				
Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.				
				
Köln, den 08.11.1999 (Alek von Kreisler)				

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	2. Zeichnungen <input type="checkbox"/> eingegangen:  <input type="checkbox"/> nicht eingegangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben

Vom Internationalen Büro auszufüllen
Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:





**PCT**

**BLATT FÜR DIE GEBÜHRENBERECHNUNG**

Anhang zum Antrag

Von Anmeldeamt auszufüllen

Internationales Aktenzeichen

Eingangsstempel des Anmeldeamts

Aktenzeichen des Anmelders  
oder Anwalts AVK/m 992242wo

Anmelder Studiengesellschaft Kohle mbH

**BERECHNUNG DER VORGESCHRIEBENEN GEBÜHREN**

1. ÜBERMITTLUNGSGEBÜHR . . . . . Eur 102,-- T

2. RECHERCHENGEBÜHR . . . . . Eur 945,-- S

Die internationale Recherche ist durchzuführen von EP  
(Sind zwei oder mehr Internationale Recherchenbehörden für die internationale Recherche zuständig,  
ist der Name der Behörde anzugeben, die die internationale Recherche durchführen soll.)

**3. INTERNATIONALE GEBÜHR**

**Grundgebühr**

Die internationale Anmeldung enthält 22 Blätter.

umfaßt die ersten 30 Blätter . . . . . Eur 413,-- b1

x = . . . . . b2

Anzahl der Blätter Zusatzblattgebühr  
über 30

Addieren Sie die in Feld b1 und b2 eingetragenen  
Beträge, und tragen Sie die Summe in Feld B ein . . . . . Eur 413,-- B

**Bestimmungsgebühren**

Die internationale Anmeldung enthält 4 Bestimmungen.

4 x 95,-- Eur = Eur 380,-- D

Anzahl der zu zahlenden Bestimmungsgebühren

Bestimmungsgebühren (maximal 11)

Addieren Sie die in Feld B und D eingetragenen  
Beträge, und tragen Sie die Summe in Feld I ein  
(Anmelder aus einigen Staaten haben Anspruch auf eine Ermäßigung der internationalen Gebühr um 75%.  
Hat der Anmelder (oder haben alle Anmelder) einen solchen Anspruch, so beträgt der in Feld I einzutragende  
Gesamtbetrag 25% der Summe der in Feld B und D eingetragenen Beträge.)

Eur 793,-- I

4. GEBÜHR FÜR PRIORITÄTSBELEG (ggf.) . . . . . P

**5. GESAMTBETRAG DER ZU ZAHLENDEN GEBÜHREN**

Addieren Sie die in Feldern T, S, I und P eingetragenen Beträge,  
und tragen Sie die Summe in das nebenstehende Feld ein . . . . .

Eur 1840,--

INSGESAMT

☐ Die Bestimmungsgebühren werden jetzt noch nicht gezahlt.

**ZAHLUNGSWEISE**

- ☒ Abbuchungsauftrag (siehe unten) ☐ Bankwechsel ☐ Kupons  
☐ Scheck ☐ Barzahlung ☐ Sonstige (einzeln angeben):  
☐ Postanweisung ☐ Gebührenmarken

**ABBUCHUNGSauftrag** (diese Zahlungsweise gibt es nicht bei allen Anmeldeämtern)

- Das Anmeldeamt/ EP ☒ wird beauftragt, den vorstehend angegebenen Gesamtbetrag der Gebühren von meinem laufenden Konto abzubuchen.  
☒ wird beauftragt, Fehlbeträge oder Überzahlungen des vorstehend angegebenen Gesamtbetrags der Gebühren meinem laufenden Konto zu belasten bzw. gutzuschreiben.  
☐ wird beauftragt, die Gebühr für die Ausstellung des Prioritätsbelegs und seine Übermittlung an das Internationale Büro der WIPO von meinem laufenden Konto abzubuchen.

2800 0007

Köln, den 08.11.1999

Kontonummer

Datum (Tag/Monat/Jahr)

Unterschrift (Alek von Kreisler)

1000



Der Antrag ist bei der zuständigen mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde oder, wenn zwei oder mehr Behörden zuständig sind, bei der vom Anmelder gewählten Behörde einzureichen. Der Anmelder kann den Namen oder den Zweibuchstaben-Code der Behörde auf der nachstehenden Zeile angeben.

IPEA/

PCT

Kopie

KAPITEL II

# ANTRAG AUF INTERNATIONALE VORLÄUFIGE PRÜFUNG

nach Artikel 31 des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens:  
Der (die) Unterzeichnete(n) beantragt (beantragen), daß für die nachstehend bezeichnete internationale Anmeldung die internationale vorläufige Prüfung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens durchgeführt wird und benennt hiermit als ausgewählte Staaten alle auswählbaren Staaten (soweit nichts anderes angegeben).

Von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde auszufüllen

Bezeichnung der IPEA	Eingangsdatum des ANTRAGS
----------------------	---------------------------

<b>Feld Nr. I KENNZEICHNUNG DER INTERNATIONALEN ANMELDUNG</b>		Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts AvK/m 992242wo
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08594	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 09/11/1999	(Frühester) Prioritätstag (Tag/Monat/Jahr) 13/11/1998
Bezeichnung der Erfindung Wasserlösliche nanostrukturierte Metalloxid-Kolloide und Verfahren zu ihrer Herstellung		
<b>Feld Nr. II ANMELDER</b>		
Name und Anschrift: (Familiennamen, Vorname; bei juristischen Personenvollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)  Studiengesellschaft Kohle mbH Kaiser-Wilhelm-Platz 1 D-45470 Mülheim/Ruhr		Telefonnr.:  Telefaxnr.:  Fernschreibnr.:
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE	
Name und Anschrift: (Familiennamen, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)  REETZ, Manfred T. Kaiser-Wilhelm-Platz 1 D-45470 Mülheim/Ruhr		
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE	
Name und Anschrift: (Familiennamen, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)  KOCH, Michael Georg Kaiser-Wilhelm-Platz 1 D-45470 Mülheim/Ruhr		
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE	
<input type="checkbox"/> Weitere Anmelder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.		



## Feld Nr. III ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person ist ☒ Anwalt ☐ gemeinsamer Vertreter  
 und ☒ ist vom (von den) Anmelder(n) bereits früher bestellt worden und vertritt ihn (sie) auch für die internationale vorläufige Prüfung.  
☐ wird hiermit bestellt; eine etwaige frühere Bestellung eines Anwalts/gemeinsamen Vertreters wird hiermit widerrufen.  
☐ wird hiermit zusätzlich zu dem bereits früher bestellten Anwalt/gemeinsamen Vertreter, nur für das Verfahren vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde bestellt.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname: bei juristischen Personenvollständige amtliche Bezeichnung. Beider Anschriften sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

von KREISLER, Alek  
 Deichmannhaus am Hauptbahnhof  
 D-50667 Köln

Telefonnr.:  
 0221/916520

Telefaxnr.:  
 0221/134207

Fernschreibnr.:

☐ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben wird.

## Feld Nr. IV GRUNDLAGE DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNG

## Erklärung betreffend Änderungen:\*

1. Der Anmelder wünscht, daß die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage

☒ der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung  
 der Beschreibung ☐ in der ursprünglich eingereichten Fassung  
☐ unter Berücksichtigung der Änderungen nach Artikel 34

der Patentansprüche ☐ in der ursprünglich eingereichten Fassung  
☐ unter Berücksichtigung der Änderungen nach Artikel 19  
 (ggf. zusammen mit Begleitschreiben)  
☐ unter Berücksichtigung der Änderungen nach Artikel 34

der Zeichnungen ☐ in der ursprünglich eingereichten Fassung  
☐ unter Berücksichtigung der Änderungen nach Artikel 34  
 aufgenommen wird.

2. ☐ Der Anmelder wünscht, daß jegliche nach Artikel 19 eingereichte Änderung der Ansprüche als überholt angesehen wird.

3. ☐ Der Anmelder wünscht, daß der Beginn der internationalen vorläufigen Prüfung bis zum Ablauf von 20 Monaten ab dem Prioritätsdatum aufgeschoben wird, sofern die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde nicht eine Kopie nach Artikel 19 vorgenommener Änderungen oder eine Erklärung des Anmelders erhält, daß er keine solchen Änderungen vornehmen will (Regel 69.1 d)). (Dieses Kästchen darf nur angekreuzt werden, wenn die Frist nach Artikel 19 noch nicht abgelaufen ist.)

\* Wenn kein Kästchen angekreuzt wird, wird mit der internationalen vorläufigen Prüfung auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung begonnen; wenn eine Kopie der Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 und/oder Änderungen der internationalen Anmeldung nach Artikel 34 bei der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde eingeht, bevor diese mit der Erstellung eines schriftlichen Bescheids oder des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts begonnen hat, wird jedoch die geänderte Fassung verwendet.

Sprache für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung: deutsch

☒ dies ist die Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wurde.  
☐ dies ist die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht wurde.  
☐ dies ist die Sprache der Veröffentlichung der internationalen Anmeldung.  
☐ dies ist die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht wurde/wird.

## Feld Nr. V BENENNUNG VON STAATEN ALS AUSGEWÄHLTE STAATEN

Der Anmelder benennt hiermit als ausgewählte Staaten alle auswählbaren Staaten (das heißt, alle Staaten, die bestimmt wurden und durch Kapitel II gebunden sind)  
 mit Ausnahme der folgenden Staaten, die der Anmelder nicht benennen möchte:



## Feld Nr. VI KONTROLLISTE

Dem Antrag liegen folgende Unterlagen für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung in der in Feld Nr. IV angegebenen Sprache bei:

- |  |   |         |
|--|---|---------|
| 1. Übersetzung der internationalen Anmeldung                                     | : | Blätter |
| 2. Änderungen nach Artikel 34  | : | Blätter |
| 3. Kopie (oder, falls erforderlich, Übersetzung) der Änderungen nach Artikel 19  | : | Blätter |
| 4. Kopie (oder, falls erforderlich, Übersetzung) einer Erklärung nach Artikel 19 | : | Blätter |
| 5. Begleitschreiben  | : | Blätter |
| 6. Sonstige (einzeln aufführen)  | : | Blätter |

Von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde auszufüllen

erhalten nicht erhalten

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Dem Antrag liegen außerdem die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:

- |  |   |
|--|---|
| 1. <input checked="" type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung                                      | 4. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen einer Unterschrift                            |
| 2. <input type="checkbox"/> unterzeichnete gesonderte Vollmacht  | 5. <input type="checkbox"/> Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzprotokoll in computerlesbarer Form |
| 3. <input checked="" type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden): 4462 | 6. <input type="checkbox"/> sonstige (einzeln aufführen):   |

## Feld Nr. VII UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS, ANWALTS ODER GEMEINSAMEN VERTRETERS

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.

Cologne, June 06, 2000

(Dr. Jörg Heßling)

Von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde auszufüllen

1. Datum des tatsächlichen Eingangs des ANTRAGS:

2. Geändertes Eingangsdatum des Antrags aufgrund von BERICHTIGUNGEN nach Regel 60.1.b):

3. ☐ Eingangsdatum des Antrags NACH Ablauf von 19 Monaten ab Prioritätsdatum; Punkt 4 und Punkt 5, unten, finden keine Anwendung. ☐ Der Anmelder wurde entsprechend unterrichtet

4. ☐ Eingangsdatum des Antrags INNERHALB 19 Monate ab Prioritätsdatum wegen Fristverlängerung nach Regel 80.5.

5. ☐ Das Eingangsdatum des Antrags liegt nach Ablauf von 19 Monaten ab Prioritätsdatum, der verspätete Eingang ist aber nach Regel 82 ENTSCULDIGT.

Vom Internationalen Büro auszufüllen

Antrag vom IPEA erhalten am:

1111



1111



# PCT

## KAPITEL II

### BLATT FÜR DIE GEBÜHRENBERECHNUNG

Anhang zum Antrag auf internationale vorläufige Prüfung

Von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde auszufüllen

Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP99/08594</b>	Von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde auszufüllen
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>AvK/m 992242wo</b>	Eingangsstempel der IPEA
Anmelder <b>Studiengesellschaft Kohle mbH</b>	
<b>Berechnung der vorgeschriebenen Gebühren</b>	
1. Gebühr für die vorläufige Prüfung .....	Eur 1 533,-- P
2. Bearbeitungsgebühr (Anmelder aus einigen Staaten haben Anspruch auf eine Ermäßigung der Bearbeitungsgebühr um 75%. Hat der Anmelder (oder haben alle Anmelder) einen solchen Anspruch, so beträgt der in Feld H einzutragende Betrag 25 % der Bearbeitungsgebühr.) .....	Eur 147,-- H
3. Gesamtbetrag der vorgeschriebenen Gebühren Addieren Sie die Beträge in den Feldern P und H und tragen Sie die Summe in das nebenstehende Feld ein .....	Eur 1 680,-- <b>INSGESAMT</b>
<b>Zahlungsart</b>	
<input checked="" type="checkbox"/> Abbuchungsauftrag für das laufende Konto bei der IPEA (siehe unten)	<input type="checkbox"/> Barzahlung
<input type="checkbox"/> Scheck	<input type="checkbox"/> Gebührenmarken
<input type="checkbox"/> Postanweisung	<input type="checkbox"/> Kupons
<input type="checkbox"/> Bankwechsel	<input type="checkbox"/> Sonstige (einzeln angeben):
<b>Abbuchungsauftrag (diese Zahlungsweise gibt es nicht bei allen Behörden)</b>	
Die IPEA/ <u>EPA</u> <input checked="" type="checkbox"/> wird beauftragt, den vorstehend angegebenen Gesamtbetrag der Gebühren von meinem laufenden Konto abzubuchen.	
<input type="checkbox"/> (dieses Kästchen darf nur angekreuzt werden, wenn die Vorschriften der IPEA über laufende Konten dieses Verfahren erlauben) wird beauftragt, Fehlbeträge oder Überzahlungen des vorstehend angegebenen Gesamtbetrags der Gebühren meinem laufenden Konto zu belasten bzw. gutzuschreiben.	
2800 0007 Kontonummer	06. Juni 2000 Datum (Tag/Monat/Jahr)
Unterschrift (Dr. <u>Jörg Helbing</u> )	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08594

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C01G55/00 B01J35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HORST WELLER: "Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen : Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül" ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 105, no. 1, 1993, pages 43-55, XP002134514 page 47, left-hand column, line 23 - line 26	6
A	--- -/--	1-5,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2000

Date of mailing of the international search report

14/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/08594

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	N. MOUMEN, M.P. PILENI: "New Synthesis of Cobalt Ferrite Particles in the Range 2-5 nm : Comparison of the Magnetic Properties of the Nanosized Particles in Dispersed Fluid or in Powder Form" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 8, no. 5, 1996, pages 1128-1134, XP002134515 page 1129, left-hand column, paragraph II.1 page 1130, left-hand column, paragraph V	6
A	---	1,2
X	M.T. REETZ, S.A. QUAISER, M. WINTER, J.A. BECKER, R. SCHÄFER, U. STIMMING, A. MARMANN, R. VOGEL, T. KONNO: "Nanostrukturierte Metalloxidcluster durch Luftoxidation von stabilisierten Metallclustern." ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 108, no. 18, 1996, pages 2228-2230, XP002134516	18
A	the whole document	1,2
A	---	
A	WO 96 17685 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;BOENNEMANN HELMUT (DE); BRIJOUX WER) 13 June 1996 (1996-06-13) page 4, line 30 -page 6, line 22	16,17
A	-----	18-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08594

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9617685 A	13-06-1996	DE 4443705 A	13-06-1996
		AU 4303096 A	26-06-1996
		CA 2207027 A	13-06-1996
		DE 69510954 D	26-08-1999
		DE 69510954 T	30-03-2000
		EP 0796147 A	24-09-1997
<hr/>			



2

2

2

2

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08594

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C01G55/00 B01J35/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C01G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HORST WELLER: "Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen : Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül" ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 105, Nr. 1, 1993, Seiten 43-55, XP002134514 Seite 47, linke Spalte, Zeile 23 - Zeile 26	6
A	---	1-5,7
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08594

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	N. MOUMEN, M.P. PILENI: "New Synthesis of Cobalt Ferrite Particles in the Range 2-5 nm : Comparison of the Magnetic Properties of the Nanosized Particles in Dispersed Fluid or in Powder Form" CHEMISTRY OF MATERIALS, Bd. 8, Nr. 5, 1996, Seiten 1128-1134, XP002134515 Seite 1129, linke Spalte, Absatz II.1 Seite 1130, linke Spalte, Absatz V	6
A	----	1,2
X	M.T. REETZ, S.A. QUASER, M. WINTER, J.A. BECKER, R. SCHÄFER, U. STIMMING, A. MARMANN, R. VOGEL, T. KONNO: "Nanostrukturierte Metalloxidcluster durch Luftoxidation von stabilisierten Metallclustern." ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 108, Nr. 18, 1996, Seiten 2228-2230, XP002134516	18
A	das ganze Dokument	1,2
A	----	
A	WO 96 17685 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;BOENNEMANN HELMUT (DE); BRIJOUX WER) 13. Juni 1996 (1996-06-13) Seite 4, Zeile 30 -Seite 6, Zeile 22	16,17
A	-----	18-20



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08594

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
W0 9617685 A	13-06-1996	DE 4443705 A	13-06-1996
		AU 4303096 A	26-06-1996
		CA 2207027 A	13-06-1996
		DE 69510954 D	26-08-1999
		DE 69510954 T	30-03-2000
		EP 0796147 A	24-09-1997



**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C01G 55/00, B01J 35/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/29332</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 25. Mai 2000 (25.05.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/08594 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 9. November 1999 (09.11.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 52 547.8      13. November 1998 (13.11.98)    DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> STU- DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim/Ruhr (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> REETZ, Manfred, T. [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim/Ruhr (DE). KOCH, Michael, Georg [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim/Ruhr (DE).  <b>(74) Anwälte:</b> VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, Bahnhofsvorplatz 1, D-50667 Köln (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> WATER-SOLUBLE NANOSTRUCTURED METAL-OXIDE COLLOIDS AND METHOD FOR PREPARING THE SAME <b>(54) Bezeichnung:</b> WASSERLÖSLICHE NANOSTRUKTURIERTE METALLOXID-KOLLOIDE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG  <b>(57) Abstract</b> <p>The present invention relates to water-soluble, mono-, di- and multi-metallic metal-oxide colloids as well as to a method for representing the same and to their fixation on a carrier. This method is characterised in that the targeted synthesis of soluble metal-oxide colloids is achieved by the controlled hydrolysis of a noble metal precursor in the presence of a water-soluble stabiliser. The metal-oxide colloids can be reduced according to the needs into corresponding metal colloids. The fixation of the nanoparticles on the carrier can be carried out both at the oxidised state or reduced state of said nanoparticles.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft mono-, bi- und multimetallische, wasserlösliche Metalloxid-Kolloide, ein Verfahren zu ihrer Darstellung sowie deren Trägerfixierung. Das neue Verfahren ist gekennzeichnet durch die gezielte Synthese von löslichen Metalloxid-Kolloiden mittels kontrollierter Hydrolyse der Edelmetallprecursor in Gegenwart eines wasserlöslichen Stabilisators. Diese Metalloxid-Kolloide können dann je nach Bedarf zu den entsprechenden Metallkolloiden reduziert werden. Die Trägerung der Nanopartikel kann sowohl im Stadium der oxidierten als auch der reduzierten Nanopartikel erfolgen.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidzhan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## **Wasserlösliche nanostrukturierte Metalloxid-Kolloide und Verfahren zu ihrer Herstellung**

Die vorliegende Erfindung betrifft mono-, bi- und multimetallische, wasserlösliche Metalloxid-Kolloide, ein Verfahren zu ihrer Darstellung sowie deren Trägerfixierung.

Nanostrukturierte Übergangsmetallkolloide sind von großem Interesse als Katalysatoren für organische Reaktionen, als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen, sowie als Bausteine in der Materialwissenschaft (G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, 1994). In der Literatur findet man zahlreiche chemische und physikalische Darstellungsmethoden für Metallkolloide, wie z. B. die chemische Reduktion von gängigen Metallsalzen wie  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  oder  $\text{AuCl}_3$  mit einer breiten Palette von Reduktionsmitteln, die photolytische, radiolytische oder thermische Zersetzung bzw. Reduktion geeigneter Metallprecursor oder die Metallverdampfungsmethode. Neuerdings wurden auch elektrochemische Methoden zur Darstellung von Metallkolloiden eingesetzt (M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2956; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2728). Um eine unerwünschte Agglomeration der Nanopartikel zu unlöslichen Metallpulvern zu verhindern, werden meist Stabilisatoren wie Liganden, Polymere oder Tenside zugegeben (G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, 1994).

Aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten sind vor allem wasserlösliche Metallkolloide, deren Synthese möglichst auch im wässrigen Medium durchgeführt werden kann, industriell von großem Interesse. Das Ziel, hochkonzentrierte wasserlösliche tensidstabilisierte Metall-Kolloide herzustellen, wurde nur in wenigen Fällen erreicht; allerdings ist der Reduktionsschritt relativ aufwendig oder erfordert teure Reduktionsmittel wie Borhydride (M. T. Reetz, et al., EP 0672765 A1 sowie H. Bönemann, et al., DE 4443705 A1).

Des Weiteren sind für bestimmte katalytische Anwendungen häufig bimetallische Nanopartikel den monometallischen Spezies deutlich überlegen, weshalb die gezielte Synthese von bimetallischen Metallkolloiden eine immer größere Bedeutung gewinnt (G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, 1994).

Hierbei werden zwei unterschiedliche Metallsalze in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart geeigneter Stabilisatoren chemisch oder elektrochemisch co-reduziert, wobei der Grad der Legierungsbildung der Partikel meist von der Differenz der Reduktionspotentiale der zwei verwendeten Metallsalze abhängt. Daher sind nicht alle Kombinationen von Metallen auf diesem Weg möglich. Nachteilig ist auch die Verwendung von organischen Lösungsmitteln und/oder teuren Reduktionsmitteln.

Gerade in wässrigem Medium ist es aufgrund der hohen Polarität und der hohen Oberflächenspannung des Wassers äußerst schwierig, bimetallische Kolloide herzustellen, die einen hohen Grad an Legierungsbildung aufweisen. Eine besondere Herausforderung besteht also darin, auf möglichst einfachem Weg zwei Metalle in wässrigem Medium zu legieren, die ein deutlich unterschiedliches Reduktionspotential besitzen, z. B. ein Edelmetall wie Platin mit einem deutlich unedleren Metall wie Ruthenium, Eisen, Kobalt oder Zinn.

Eine überraschend einfache Lösung dieser Probleme konnte nun dadurch erzielt werden, dass man Metallsalze nicht reduziert, sondern in wässrigem Medium und in Gegenwart eines wasserlöslichen Stabilisators kondensiert, wodurch das entsprechende nanostrukturierte Metalloxid gebildet wird. Der Stabilisator verhindert die unerwünschte Bildung bzw. Abscheidung von unlöslichem Metalloxid in Bulkform. Arbeitet man mit zwei Metallsalzen, so kommt es zu einer Co-Kondensation unter Bildung von wasserlöslichen kolloidalen Bimetalloxiden, wobei auch hier die Größe der Partikel im Nanometerbereich liegt.

Die so erhaltenen wasserlöslichen Metalloxid- oder Bimetalloxid-Kolloide können dann mit geeigneten physikalischen Methoden charakterisiert und zu löslichen oder trägerfixierten Katalysatoren weiterverarbeitet werden. Die Reduktion der kolloidalen Metalloxide erfolgt hierbei mit Reduktionsmitteln wie Wasserstoff, Hypophosphit oder Formiat ohne nennenswerte Veränderung von Stöchiometrie und Teilchengröße der Nanopartikel. Die Methode lässt sich erweitern auf Tri- bzw. Multimetalloxide.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Metallkolloiden ist in der Literatur wenig bekannt über Darstellung und Eigenschaften von Metalloxid-Kolloiden der späten Übergangsmetalle. *Henglein* beschreibt die Darstellung von kolloidalem  $\text{MnO}_2$

durch Radiolyse von  $\text{KMnO}_4$  (C. Lume-Pereira, et al., *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5772), Grätzel (K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 759) sowie Harriman (P. A. Christensen, et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1984**, *80*, 1451) erhielten Polymer-stabilisierte  $\text{RuO}_2$ -Kolloide aus  $\text{RuO}_4$  bzw.  $\text{KRuO}_4$ , und Thomas berichtete über  $\text{IrO}_2$ -Kolloide durch Hydrolyse von  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  in Gegenwart eines Polymers (A. Harriman, et al., *New J. Chem.* **1987**, *11*, 757). Des Weiteren sind Arbeiten von Nagy zu nennen, der kolloidale  $\text{ReO}_2$ -Partikel in Mikroemulsionen durch Reduktion von  $\text{NaReO}_4$  mit Hydrazin erhielt (J. B. Nagy, A. Claerbout, in *Surfactants in Solution* (K. L. Mittal, D. O. Shah, Eds.), Plenum Press, New York, **1991**, S. 363; A. Claerbout, J. B. Nagy in *Preparation of Catalysts V* (G. Poncelet, Ed.), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 705).

Diese kolloidalen Edelmetalloxide sind abzugrenzen von den Arbeiten von Matijevic, der Metalloxide von Metallen wie Eisen, Aluminium, Chrom, Titan, Nickel und Cer durch Fällung aus homogener Lösung beschreibt (E. Matijevic, *Langmuir* **1994**, *10*, 8; E. Matijevic, *Langmuir* **1986**, *2*, 12), wobei der Begriff "kolloidal" hier nicht angebracht ist, da die mikrometergroßen Partikel nicht kolloidal in Lösung bleiben. Zu erwähnen sind weiterhin die meist in Mikroemulsionen hergestellten kolloidalen Metalloxide und Metallsulfide wie z. B.  $\text{CdS}$  und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , die in der Halbleitertechnik sowie als magnetische Flüssigkeiten Anwendung finden (M. P. Pileni, *Langmuir* **1997**, *13*, 3266).

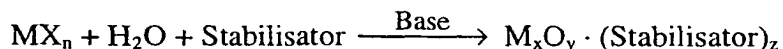
Eine weitere Möglichkeit, Metalloxid-Kolloide herzustellen, besteht darin, Metallkolloide nachträglich gezielt zu oxidieren, wie bei elektrochemisch hergestellten Kobalt-Nanopartikeln gezeigt werden konnte (M. T. Reetz, et al., *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2228; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2092), was jedoch nicht in Wasser als Medium möglich ist. Weder dieses noch andere Verfahren sind also geeignet, wasserlösliche Nanopartikel von Metall- oder Bimetalloxiden leicht zugänglich zu machen.

Die neue Methode der kontrollierten Hydrolyse zur Darstellung von kolloidalen Metall- und Bimetalloxiden besitzt u. a. folgende Vorteile:

- 1) Wasser als kostengünstiges und umweltfreundliches Lösungsmittel.
- 2) Nahezu vollständiger Umsatz der Metallprecursor zu löslichen Metall- oder Bimetalloxiden (kein Metallverlust).

- 3) Darstellung von nahezu monodispersen Nanopartikeln im Größenbereich von 0.5 – 5 nm, d. h. hohe Dispersion der Metalle.
- 4) Einfache Aufreinigung und Isolierung der Kolloidpulver durch Dialyse und Lyophilisation.
- 5) Einfache Reduktion der Metall- bzw. Bimetalloxide mittels Wasserstoff ohne nennenswerte Veränderung der Stöchiometrie und der Größenverteilung.
- 6) Vollständige Redispergierbarkeit der Kolloidpulver in Wasser mit Konzentrationen bis zu 0.5 mol Metall pro Liter Wasser.
- 7) Problemlose Handhabung der Metalloxid-Kolloide an Luft, im Gegensatz zu den entsprechenden Edelmetallkolloiden, die an Luft einer Oberflächenoxidation ausgesetzt sind.
- 8) Trägerfixierung auf der Stufe der oxidierten Spezies.
- 9) Steuerung der Stöchiometrie der Bimetalle über einen weiten Bereich.
- 10) Zahlreiche wasserlösliche Tenside und Polymere als Stabilisatoren einsetzbar.
- 11) Das Verfahren lässt sich auf die Herstellung von Tri- und Multimetalloxid-Kolloiden erweitern.

Erfindungsgemäß wird die wässrige Lösung oder ggf. Suspension eines Übergangsmetallsalzes oder einer Mischung aus zwei oder mehreren Metallsalzen mit der wässrigen Lösung einer Base in Gegenwart eines wasserlöslichen Stabilisators behandelt. Dies führt zur Hydrolyse der Metallsalze und zur Kondensation bzw. Co-Kondensation unter Bildung von kolloidalen Monometalloxiden oder kolloidalen legierten Mischoxiden.



Schema 1. Herstellung wasserlöslicher Metalloxid-Kolloide ( $\text{MX}_n$  = Metallsalz)

Im Falle der Herstellung von Monometalloxiden kommen als Precursor gängige Salze der Metalle der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib und IIb des Periodensystems in Frage. Im Falle der Herstellung von kolloidalen Bimetalloxiden (Mischoxiden) werden zwei gängige Salze der Metalle der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib und/oder IIb des Periodensystems verwendet bzw. co-kondensiert; gleiches ist möglich unter Verwendung eines dieser Salze in Kombination mit dem Salz eines Metalls



aus den Hauptgruppen des Periodensystems, wobei insbesondere Salze des Zinns in Frage kommen. Im Falle der Herstellung von kolloidalen Multimetalloxiden werden die entsprechenden Mischungen von drei oder mehreren Metallsalzen gewählt.

Als Basen dienen Carbonate, Hydrogencarbonate, Hydroxide, Phosphate oder Hydrogenphosphate der Alkali- und Erdalkalimetalle wie LiOH, NaOH, KOH, LiHCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, CsHCO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>, , CaCO<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Bevorzugt werden Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CsCO<sub>3</sub> oder MgCO<sub>3</sub>.

Als Stabilisatoren kommen Verbindungen wie amphiphile Betaine, kationische, anionische und nichtionische Tenside oder wasserlösliche Polymere in Frage. Typische Beispiele sind Dimethyldodecylammoniopropansulfonat und Dimethyldodecylammoniopropancarboxylate als amphiphile Betaine, [CICH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> als kationisches Tensid, Natrium-Cocoamidoethyl-N-hydroxyethyl-glycinat als anionisches Tensid, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylensorbitanmonolaurat als nichtionische Tenside, sowie Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyethylenglykol (PEG) oder Alkylpolyglycoside als wasserlösliche Polymere. Es ist auch möglich, chirale wasserlösliche Stabilisatoren zu verwenden, so z. B. Poly-L-asparaginsäure-Natriumsalz. Die Hydrolyse bzw. Kondensation der Metallsalze in basischem wässrigen Milieu und in Gegenwart eines Stabilisators wird im Temperaturbereich von 20 °C bis 100 °C durchgeführt, vorzugsweise zwischen 50 °C und 90 °C. Wasser dient als Lösungsmittel und zugleich als chemischer Reaktionspartner, wobei die Konzentration der wässrigen Lösungen der kolloidalen Metalloxide bis zu 0.5 M bezogen auf Metall betragen kann. Es können jedoch auch Lösungsmittelmischungen bestehend aus Wasser und einem wasserlöslichen organischen Solvens verwendet werden.

Die Teilchengröße der nanostrukturierten Metalloxid-Kolloide bewegt sich in der Regel zwischen 0.5 nm und 5 nm.

Im Falle der Herstellung von Bimetalloxid-Kolloiden bzw. Multimetalloxid-Kolloiden lässt sich das Mengenverhältnis der Metalle im Produkt durch entsprechende Wahl des Mengenverhältnisses der Metallsalze bequem steuern.

Die erhaltenen kolloidalen Metalloxide sowie deren Produkte der Wasserstoffreduktion lassen sich mit Hilfe zahlreicher physikalischer Methoden charakterisieren, darunter HRTEM/EDX, XRD/DFA, XPS, EXAFS und UV-Spektroskopie.

Zur Herstellung heterogener Katalysatoren aus den wasserlöslichen Metall- oder Metalloxyd-Kolloiden können bei der Trägerung zahlreiche oxidische und nichtoxidische Feststoffe verwendet werden, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Ruß oder Aktivkohle.

Dazu wird eine wässrige Suspension des Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung des Metall- oder Metalloxyd-Kolloids behandelt, wodurch sich die Nanoteilchen auf dem Trägermaterial absetzen, ohne dass dabei unerwünschte Agglomeration stattfindet. Es ist auch möglich, eine andere Art der Immobilisierung vorzunehmen, z. B. Einschluss in Sol-Gel-Materialien, indem man  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  oder Mischungen von  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ( $n = 1-4$ ) in Gegenwart der Metalloxyd-Kolloide hydrolysiert. Was die Überführung der Metalloxyd-Nanoteilchen in die entsprechenden Metall-Nanoteilchen angeht, so eignen sich die unterschiedlichsten Reduktionsmittel, insbesondere Wasserstoff, Natriumhypophosphit oder Natriumformiat. Die Reduktion ist möglich auf der Stufe der kolloidalen Lösungen der Metalloxide in Wasser oder alternativ nach der Trägerfixierung bzw. Immobilisierung.

Die hier beschriebenen Metall-, Bimetall- oder Multimetalloxyd-Kolloide finden Anwendung als Katalysatoren oder Precursor von Katalysatoren für organisch-chemische Transformationen wie Hydrierungen oder Oxidationen. Die Anwendung als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen (z. B. Pt/Ru-Bimetalloxide) ist ebenfalls offenkundig und angesichts der geringen Herstellungskosten von besonderer Bedeutung.

**Beispiel 1. PtRuO<sub>x</sub>(3-12-SB)**

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingewogen und in 40 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 40 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 235.9 mg (1 mmol) RuCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 8.0 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und ca. 20 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Absorption bei 260 nm verfolgt. Nach vollständigem Verschwinden dieser Bande wurde die Reaktion beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kolloidale Lösung wurde anschließend filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.2 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 10.70 % Pt, 5.82 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 0.95 : 1) TEM-Aufnahmen der kolloidalen Metalloxid-Lösung zeigen Partikel mit einer Größenverteilung von 1.5 ± 0.4 nm. Eine EDX-Einzelpartikelanalyse dieser Partikel weist auf einen Bimetallcharakter hin, da stets beide Metalle in einem Molverhältnis zwischen 1 : 2 und 2 : 1 nachgewiesen wurden können.

XPS-Untersuchungen an diesen Kolloiden ergaben, daß Ruthenium in der Oxidationsstufe IV vorhanden ist, während das Platin jeweils zur Hälfte in der Oxidationsstufe II und IV im Kolloid eingebaut ist.

Das XRD-Spektrum der im H<sub>2</sub>-Strom bei 120 °C reduzierten Probe zeigt eine Streukurve, aus der sich ein mittlerer Paarabstand von 2.73 Å errechnet (Bulk PtRu: 2.71 Å, Bulk Pt: 2.774 Å, Bulk Ru: 2.677 Å) Die mittlere Partikelgröße ergibt sich zu 1.2 nm. Zur DFA-Simulation der Streukurve tragen hauptsächlich M<sub>13</sub>-Ikosaeder sowie Dekaaeder bei, während der Anteil größerer Teichen vom fcc-Typ relativ gering ist.

**Beispiel 2. PtRuO<sub>x</sub>(1-12-CB)**

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingewogen und in 20 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 60 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammonioacetat (1-12-CB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 235.9 mg (1 mmol) RuCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 12.0 auf einen Wert von 8.5 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und ca. 20 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Absorption bei 260 nm verfolgt. War diese Bande komplett verschwunden, wurde die Reaktion beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kolloidale Lösung wurde anschließend filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.5 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 13.27 % Pt, 4.85 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 1.42 : 1)

TEM: 1.4 nm

**Beispiel 3. PtRuO<sub>x</sub>(PVP)**

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie 3 g Polyvinylpyrrolidon (PVP) eingewogen und in 80 ml deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 235.9 mg (1 mmol) RuCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Polymerlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 7.5 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und ca. 20 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-

Absorption bei 260 nm verfolgt. War diese Bande komplett verschwunden, wurde die Reaktion beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kolloidale Lösung wurde anschließend filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 2.9 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser, MeOH, EtOH und DMF redispergierbar ist.

Metallgehalt: 6.78 % Pt, 3.15 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 1.11 : 1)

TEM: 1.6 nm

#### **Beispiel 4. $\text{PtRuO}_x(3\text{-}12\text{-SB})$ , Pt/Ru = 4/1**

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  eingewogen und in 40 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 40 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 828.6 mg (1.6 mmol)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 94.4 mg (0.4 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 8.0 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 80 °C temperiert und 6 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.2 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 14.87 % Pt, 2.97 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 2.59 : 1)

TEM: 1.5 nm

**Beispiel 5.**  $\text{PtRuO}_x(3-12\text{-SB})$ ,  $\text{Pt/Ru} = 1/4$ 

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  eingewogen und in 40 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 40 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 207.2 mg (0.4 mmol)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 377.4 mg (1.6 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 8.0 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 80 °C temperiert und 6 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.2 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispersierbar ist.

Metallgehalt: 9.67 % Pt, 11.27 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 1 : 2.26)

TEM: 1.5 nm

**Beispiel 6.**  $\text{PtO}_2(3-12\text{-SB})$ 

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 296 mg (4 mmol)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 674 mg (2 mmol)  $\text{PtCl}_4$  eingewogen und in 160 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 40 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Die Lösung wurde 24 Stunden lang bei 80 °C gerührt, wobei eine Verfärbung der Lösung von gelb-orange nach rotbraun auftritt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Platindioxid-Lösung filtriert und anschließend in einem Nadir-Dialyseschlauch zweimal gegen 1.5 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt.

Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.3 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 22.41 % Pt

TEM: 1.7 nm

#### **Beispiel 7. PtRuO<sub>x</sub>-Kolloid mit chiralem Tensid als Stabilisator**

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingewogen und in 20 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 60 ml einer 0.1 M Lösung von 3-(N,N-Dimethyldodecylammonio)-2-(*S*)-hydroxybutyrat (3-12-CB\*) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 235.9 mg (1 mmol) RuCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 12.0 auf einen Wert von 8.5 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und 26 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.5 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 6.24 % Pt, 3.92 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 0.82 : 1)

TEM: 1.6 nm

#### **Beispiel 8. PtRuO<sub>x</sub>-Kolloid mit chiralem Polymer als Stabilisator**

In einem 50 ml Zweihalskolben wurden 37 mg (0.5 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie 500 mg Poly-L-asparaginsäure Natrium-Salz eingewogen und in 10 ml deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 51.8 mg (0.1 mmol) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 23.6 mg (0.1 mmol) RuCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O in 5 ml deion. Wasser

über einen Zeitraum von 10 Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Polymerlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 7.5 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und ca. 26 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt. War diese Bande komplett verschwunden, wurde die Reaktion beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kolloidale Lösung wurde anschließend filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 500 mg graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser, MeOH, EtOH und DMF redispergierbar ist.

Metallgehalt: 3.78 % Pt, 1.98 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 0.98 : 1)

TEM: 1.6 nm

#### **Beispiel 9. $\text{PtSnO}_x$ (3-12-SB)**

In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 74 mg (1 mmol)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sowie 103.6 mg (0.2 mmol)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  eingewogen und in 20 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 37.8 mg (0.2 mmol)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 5 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wurde auf 70 °C temperiert und 10 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um von ausgefallenem Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 0.5 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden



0.6 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 6.79 % Pt, 2.67 % Sn (entspricht einem Molverhältnis von 1.55 : 1)

TEM: 1.5 nm

EDX-Analyse der Partikel weist auf einen Bimetallcharakter hin.

#### **Beispiel 10. PtFeO<sub>x</sub>(3-12-SB)**

In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 74 mg (1 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie 103.6 mg (0.2 mmol) H<sub>2</sub> PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O eingewogen und in 20 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 39.8 mg (0.2 mmol) FeCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O in 5 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wurde auf 70 °C temperiert und 10 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um von ausgefallenem Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 0.5 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 0.6 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 6.12 % Pt, 1.24 % Fe (entspricht einem Molverhältnis von 1.42 : 1)

TEM: 1.5 nm

EDX-Analyse der Partikel weist auf einen Bimetallcharakter hin.

#### **Beispiel 11. PtWO<sub>x</sub>(3-12-SB)**

In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 74 mg (1 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie 103.6 mg (0.2 mmol) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O eingewogen und in 20 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 66.0 mg (0.2 mmol) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> in 5 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur

zugetropft. Die Lösung wurde auf 70 °C temperiert und 10 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um von ausgefallenem Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 0.5 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 0.5 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispersierbar ist.

Metallgehalt: 4.61 % Pt, 0.78 % W (entspricht einem Molverhältnis von 5.5 : 1)

TEM: 1.5 nm

EDX-Analyse der Partikel weist auf einen Bimetallcharakter hin.

#### **Beispiel 12. $\text{PtRuWO}_x(3-12\text{-SB})$**

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  eingewogen und in 20 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 60 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 141.5 mg (0.6 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  und 66.0 mg (0.2 mmol)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 3 Stunden bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 11.4 auf einen Wert von 9.8 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und 22 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die

kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.8 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispersierbar ist.

Metallgehalt: 8.31 % Pt, 2.91 % Ru, 0.73 % W

TEM: 1.5 nm

### **Beispiel 13.** Reduktion der kolloidalen Metalloxid-Lösung

1 g des isolierten und aufgereinigten  $\text{PtRuO}_x(3-12\text{-SB})$ -Kolloids, dargestellt entsprechend Beispiel 1, wurden in einem Schlenkgefäß unter Schutzgas in 100 ml deion. Wasser gelöst. Nach 30-minütiger Ultraschallbehandlung wurde das Schlenkgefäß kurz anevakuiert, ein mit Wasserstoff gefüllter Gasballon angeschlossen und die Lösung anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre gerührt. Die ursprünglich dunkelgrüne bis braune Lösung verfärbt sich in dieser Zeit tiefschwarz. Die kolloidale Lösung kann lyophilisiert werden oder direkt zur Fixierung auf einem Trägermaterial weiterverarbeitet werden.

TEM-Aufnahmen der kolloidalen PtRu-Lösung zeigen Partikel mit einer Größenverteilung von  $1.7 \pm 0.4$  nm. Eine EDX-Einzelpartikelanalyse dieser Partikel weist auf eine nahezu vollständige Legierungsbildung hin.

XPS-Untersuchungen an diesen Kolloiden ergaben, daß sowohl Platin als auch Ruthenium in metallischer Form vorliegen.

### **Beispiel 14.** Trägerfixierung eines PtRu-Kolloids auf Vulcan

In einem 1 l Dreihalskolben wurden 3.552 g Vulcan XC-72R der Firma Cabot eingewogen und in 200 ml Pufferlösung (Citrat-Puffer, 50 mM, pH 4.7) suspendiert. Unter Schutzgas wurden 300 ml einer wässrigen  $\text{PtRu}(3-12\text{-SB})$ -Lösung (888 mg Edelmetall), hergestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 13, bei 50 °C innerhalb von 3 h zugegeben. Anschließend wurde die Suspension 40 Stunden bei 50 °C und weitere 16 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die schwarze Suspension zentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert, der Katalysator zweimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 8.00 % Pt, 4.62 % Ru

Partikelgrößen: ungeträgertes Kolloid:  $2.2 \pm 0.6$  nm

geträgertes Kolloid:  $2.3 \pm 0.6$  nm

HRTEM-Aufnahmen des Katalysators zeigen eine homogene Verteilung der PtRu-Nanopartikel auf dem Träger.

**Beispiel 15.** Trägerfixierung eines PtRuO<sub>x</sub>-Kolloids auf Vulcan

In einem 1 l Dreihalskolben wurden 3.552 g des zuvor mit NaOCl-Lösung oberflächenoxidierten Trägers Vulcan XC-72R der Firma Cabot eingewogen und in 200 ml deion. Wasser suspendiert. Danach wurden 300 ml einer wässrigen PtRuO<sub>x</sub>(3-12-SB)-Lösung (888 mg Edelmetall), hergestellt gemäß der Vorschrift im Beispiel 1, bei 60 °C innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Anschließend wurde 0.1 M HCl zugetropft, bis die Lösung einen pH-Wert von 2.5 erreicht hat, und die Suspension 40 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die schwarze Suspension zentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert, der Katalysator zweimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 14.32 % Pt, 8.45 % Ru

**Beispiel 16.** Trägerfixierung eines PtRuO<sub>x</sub>-Kolloids auf Aktivkohle

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 5.7 g Aktivkohle eingewogen und in 200 ml deion. Wasser suspendiert. Innerhalb von 1 Stunde wurden 100 ml einer wässrigen PtRuO<sub>x</sub>(3-12-SB)-Lösung (300 mg Edelmetall), dargestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 1, bei 50 °C zugetropft. Anschließend wurde die Suspension 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen wurde die überstehende klare Lösung abdekantiert, der Katalysator dreimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 2.72 % Pt, 1.26 % Ru

**Beispiel 17.** Trägerfixierung eines PtRu-Kolloids auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 5.7 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingewogen und in 200 ml deion. Wasser suspendiert. Innerhalb von 1 Stunde wurden unter Schutzgas 100 ml einer wässrigen PtRu(3-12-SB)-Lösung (300 mg Edelmetall), dargestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 13, bei 50 °C zugetropft. Anschließend wurde die

Suspension 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen wurde der Katalysator abfiltriert, dreimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 2.91 % Pt, 1.70 % Ru

**Beispiel 18.** Trägerfixierung eines  $\text{PtRuO}_x$ -Kolloids auf  $\text{La}_2\text{O}_3$

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 5.7 g  $\text{La}_2\text{O}_3$  eingewogen und in 200 ml deion. Wasser suspendiert. Innerhalb von 1 Stunde wurden 100 ml einer wässrigen  $\text{PtRuO}_x(3-12\text{-SB})$ -Lösung (300 mg Edelmetall), dargestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 1, bei 50 °C zugetropft. Anschließend wurde die Suspension 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen wurde der Katalysator abfiltriert, dreimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 2.83 % Pt, 1.88 % Ru.

**Beispiel 19.** Immobilisierung eines  $\text{PtRuO}_x$ -Kolloids in Sol-Gel-Materialien

In einem 2 ml Polypropylengefäß wurden 1.2 ml (8 mmol) Tetramethoxysilan (TMOS) vorgelegt und 0.5 ml einer wässrigen  $\text{PtRuO}_x(3-12\text{-SB})$ -Kolloidlösung (10 mg Edelmetall; 20 g/l), dargestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 1, sowie 50 µl einer 0.1 M NaF-Lösung zupipettiert. Das Gefäß wurde anschließend verschlossen und 10 Sekunden lang auf einem Vortex-Mixer bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach eintretender Erwärmung wurde das schwarze Gemisch stehen gelassen, worauf nach ca. 10 Sekunden eine Gelierung der Lösung auftrat. Das Gel wurde nun 24 Stunden in dem verschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur einem Alterungsprozess unterworfen und dann 3 Tage bei 37 °C im Trockenschrank getrocknet. Zum Auswaschen des Stabilisators wurde das Gel 3 Tage in 30 ml Ethanol refluxiert, abzentrifugiert, nochmals mit 30 ml Ethanol gewaschen, wiederum abzentrifugiert und schließlich 4 Tage bei 37 °C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 630 mg eines grauen Pulvers.

Metallgehalt: 0.92 % Pt, 0.56 % Ru

**Beispiel 20.** Hydrierung von Zimtsäureethylester

In einem Glasreaktor mit Turborührer wurden 250 mg eines PtRuO<sub>x</sub>/Aktivkohle-Katalysators (10 mg Edelmetall), dargestellt entsprechend Beispiel 16, eingewogen. Der Reaktor wurde verschlossen, an einen Thermostaten angeschlossen und auf 25 °C temperiert. Nach mehrmaligem Evakuieren und Argonisieren des Reaktors wurden 60 ml abs. Methanol zugegeben und bei 2000 U/min Rührleistung das Gefäß mehrmals kurz evakuiert und mit Wasserstoff gesättigt. Nach 60-minütigem Rühren in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre wurden 2 ml Zimtsäureethylester zugespritzt und die Anfangsaktivität der Hydrierung anhand der zeitlichen Änderung des H<sub>2</sub>-Bürettenstands bestimmt.

Aktivität: 150 ml H<sub>2</sub>/(g Edelmetall · min). Unter gleichen Bedingungen zeigte der klassische Adams-Katalysator eine geringere Aktivität: 38 ml H<sub>2</sub>/(g Edelmetall · min)

### Patentansprüche

1. Wasserlösliche Monometalloxid-Kolloide mit Partikelgrößen im Bereich von 0.5 - 5 nm aus Metallen der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib oder I Ib des Periodensystems, die durch wasserlösliche Additive stabilisiert sind.
2. Wasserlösliche Bi- und Multimetalloxid-Kolloide mit Partikelgrößen im Bereich von 0.5 - 5 nm aus Metallen der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib, I Ib des Periodensystems, die durch wasserlösliche Additive stabilisiert sind.
3. Wasserlösliche Bi- und Multimetalloxid-Kolloide mit Partikelgrößen im Bereich von 0.5 - 5 nm aus einem Hauptgruppenmetall und einem oder mehreren Metallen der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib, I Ib des Periodensystems, die durch wasserlösliche Additive stabilisiert sind.
4. Kolloide nach Anspruch 3, wobei das Hauptgruppenmetall Zinn ist.
5. Kolloide nach Ansprüchen 1 bis 4, wobei als wasserlösliche Additive amphiphile Betaine, kationische, anionische oder nichtionische Tenside oder wasserlösliche Polymere benutzt werden.
6. Verfahren zur Herstellung von Additiv-stabilisierten wasserlöslichen mono-, bi- und multimetallischen Metalloxiid-Kolloiden mit Partikelgrößen im Bereich von 0.5 - 5 nm, dadurch gekennzeichnet, dass Metallsalze oder Mischungen von zwei oder mehreren Metallsalzen in Gegenwart eines Stabilisators in Form des Additivs in basischen wässrigen Lösungen hydrolysiert oder kondensiert bzw. co-kondensiert werden.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung von wasserlöslichen monometallischen Metalloxiid-Kolloiden Salze der Metalle der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib oder I Ib des Periodensystems hydrolysiert bzw. kondensiert werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung von wasserlöslichen bi- oder multimetallischen Metalloxid-Kolloiden (Mischmetalloxid-Kolloiden) Mischungen von zwei oder mehreren Salzen der Metalle der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib und/oder IIb des Periodensystems hydrolysiert bzw. co-kondensiert werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung von wasserlöslichen bimetallicischen Metalloxid-Kolloiden Mischungen von einem Salz eines Metalls der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb und von einem Salz eines Metalls einer Hauptgruppe des Periodensystems hydrolysiert bzw. co-kondensiert werden.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei das Salz eines Metalls einer Hauptgruppe des Periodensystems  $\text{SnCl}_2$  oder  $\text{SnCl}_4$  ist.
11. Verfahren gemäß Ansprüche 6 bis 10, wobei als Stabilisator in Form eines Additivs wasserlösliche amphiphile Betaine, kationische, anionische oder nichtionische Tenside oder wasserlösliche Polymere eingesetzt werden.
12. Verfahren gemäß Ansprüche 6 bis 11, wobei als Base ein Carbonat, Hydrogencarbonat, Hydroxid, Phosphat oder Hydrogenphosphat eines Alkali- oder Erdalkalimetalls verwendet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei als Base  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{MgCO}_3$  verwendet wird.
14. Verfahren gemäß Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur zwischen 20 bis 100 °C, bevorzugt zwischen 50 °C und 90 °C liegt.
15. Verfahren gemäß Ansprüche 6 und 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis der Metalle in den bi- oder multimetallischen Metalloxid-Kolloiden durch die entsprechende Wahl des Mengenverhältnisses der Metallsalze gesteuert wird.



16. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen nanostrukturierten mono-, bi- oder multimetallischen Metall-Kolloiden mit Partikelgrößen von 0.5 nm bis 5 nm, dadurch gekennzeichnet, dass die entsprechenden Metalloxid-Kolloide gemäß Ansprüchen 6 bis 15 hergestellt und anschließend reduziert werden.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei als Reduktionsmittel Wasserstoff, Hypophosphit oder Formiat verwendet wird.
18. Verfahren zur Trägerfixierung der gemäß Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Metalloxid-Kolloide oder der nach Ansprüchen 16-17 daraus hergestellten Metall-Kolloide, dadurch gekennzeichnet, dass feste oxidische oder nicht-oxidische Trägermaterialien mit wässrigen Lösungen der Kolloide behandelt werden.
19. Verfahren zur Immobilisierung der gemäß Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Metalloxid-Kolloide oder der nach Ansprüchen 16-17 daraus hergestellten Metall-Kolloide, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Sol-Gel-Materialien eingeschlossen werden.
20. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei Sol-Gel-Materialien verwendet werden, für die als Gel-Precursor  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  oder Mischungen von  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ( $n = 1$  bis 4) benutzt werden.

